KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeb. von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

BAND 89
(Oktober—Dezember 1939)
Mit 221 Figuren im Text und auf 10 z. T. farbigen Tafeln

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1939

Remsen-Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. 10. Auflage 89

Freudenberg, K., Organische Chemie . . 89

van Nieuwenburg, C. J., W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovsky, Strafford, Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Erster Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" der „Union internationale de Chimie" . . 89

Berg, R., Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate. Zweite umgearbeitete und erweiterte Auflage von „Das o-Oxychinolin" („Oxin") 90

Scheffer, F., Agrikulturchemie, Teil b „Pflanzenernährung" 90

Küster, E., Über Plasmapfropfungen . . . 91

Jenny, A., Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (Eloxalverfahren) 91

Reiner, St., Kautschuk-Fibel. Einführung in die Chemie und Technologie der natürlichen und synthetischen Kautschukarten 92

Patent-Teil

Machu, W. (Wien), Gesinterte hochschmelzende Hartstoffe (Schluß) 92

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Hermans, P. H., Die Festigkeits-Dehnungs-Diagramme isotroper Zellulosefäden im Lichte der theoretischen Beziehung zwischen Quellungsanisotropie, Orientierung und Festigkeit. I. Fäden verschiedenen Quellungsgrades.

Hermans, P. H., Die Festigkeits-Dehnungs-Diagramme isotroper Zellulosefäden im Lichte der theoretischen Beziehung zwischen Quellungsanisotropie, Orientierung und Festigkeit. II. Fäden verschiedener Herstellungsweise.

Kellermann, A., und E. Lange, Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen, III.

Lottermoser, A., und G. Schmole, Über die Abhängigkeit des Ausfrierens von Eisenoxydhydrosolen von ihrem Aufbau und von der Gefriermethode.

Müller, F., Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Aerosole.

Sata, N., und N. Naruse, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. V. Mitteilung: Über den Einfluß auf die Thixotropie. 2.

Goria, C., Fibrosität, Wachstum und Deformation von Fäden von Alkalimetallen.

Hock, L., und H. Leber, Die Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kautschuklösungen.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeit enthalten:

Elöd, E., und Schachowskoy, Zur Theorie der mineralischen Gerbung.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317 Zürich VIII 25401.

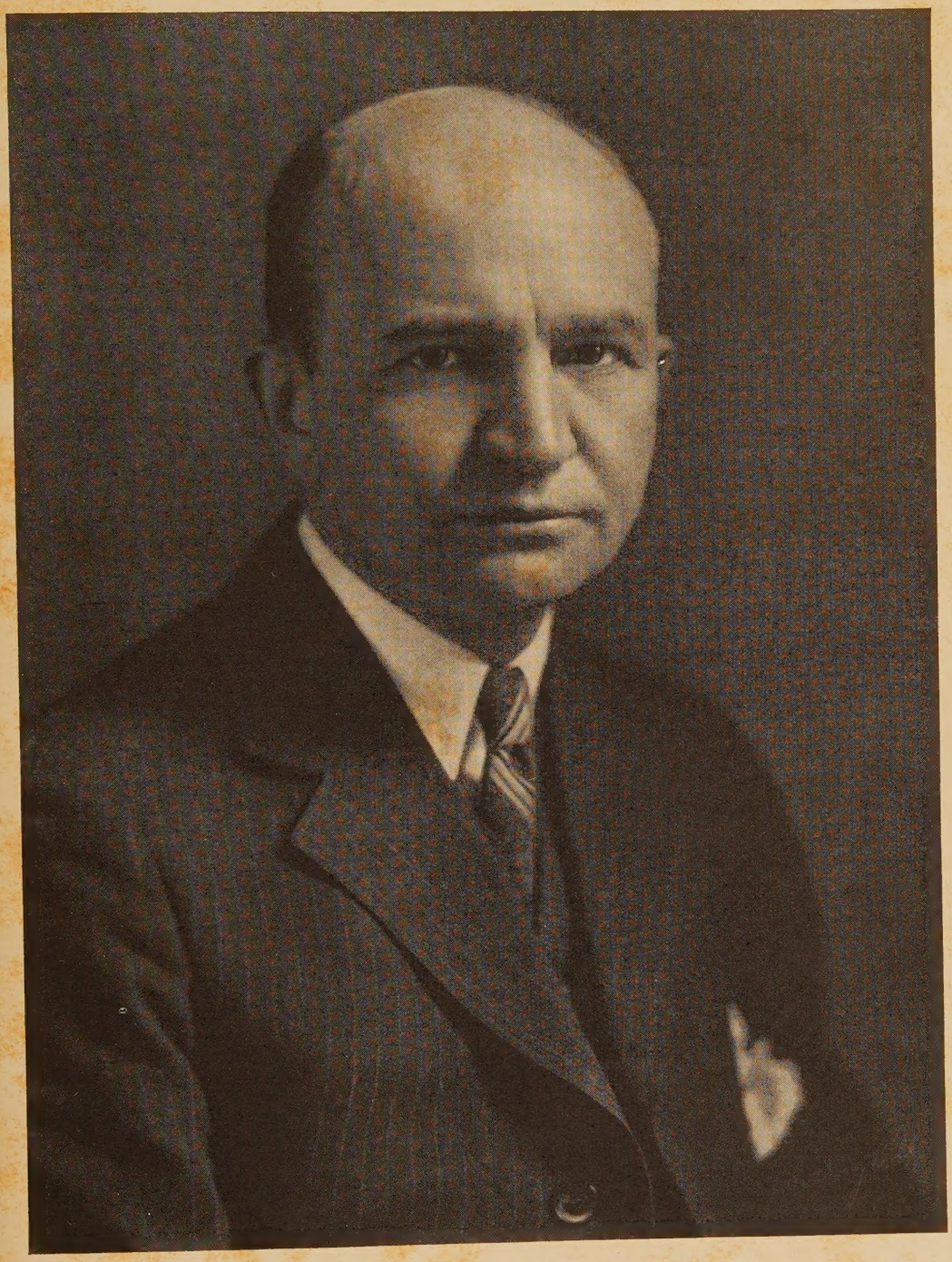
Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

89. Band Oktober 1939 Heft 1



MARTIN H. FISCHER

Martin Fischer in neueren Monographien nur so nebenbei bei Besprechung der kolloidchemischen Faktoren genannt wurde, und nicht ausdrücklich als der Schöpfer dieses Grundgedankens. Gewiß, es ist an und für sich schön, wenn sich Gedanken so durchsetzen, daß sie „namenlos" wichtig werden. Die Pflicht aber des Schriftwartes und des wissenschaftlichen Chronisten ist es, trotzdem die Hand zu erheben und immer wieder den Namen des Mannes zu nennen, dem eine solche allgemeine Wendung in der Entwicklung eines großen Problems zu verdanken ist.

Martin Fischer's Arbeiten beschränken sich keineswegs nur auf biologische und medizinische Probleme. Gerade so wie ein Poiseuille, ein Adolf Fick, ein Wilhelm Pfeffer und viele andere Biologen sich die Kapitel der physikalischen Chemie selbst erarbeiteten, die sie für ihre biologischen Probleme brauchten, aber nicht vorfanden, — genau so hat Martin Fischer zahlreiche Beiträge zur reinen Kolloidchemie selbst geliefert. Es sei an die große Zahl von Quellungsmessungen und über den Ionensynergismus hierbei erinnert, an den wichtigen experimentell abgeleiteten Satz, daß Quellbarkeit und Löslichkeit von lyophilen Kolloiden verschiedenen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, an die umfangreichen experimentellen Arbeiten über Emulsionen, und ganz besonders an die systematische Serie von Experimentalarbeiten über Seifen. Letztere Arbeiten (die deutsche Ausgabe des Buches: Seifen und Eiweißkörper ist übrigens vergriffen) zeigen den Experimentator Martin Fischer vielleicht in seiner typischsten Form. In erstaunlich systematischer Weise werden hier wichtige kolloidchemische Kennzeichen wie etwa das Gelatinierungsvermögen in homologen Reihen untersucht, lange vor jener Zeit, seit der es modern geworden ist, die Variation solcher Eigenschaften mit der Molekülgröße bis hinein in das Gebiet der kolloiden Dimensionen zu studieren. Die allein in diesen Arbeiten enthaltene Fülle experimenteller Daten ist noch nicht im entferntesten theoretisch genügend ausgenutzt. Mit offenem Auge für die Gemeinsamkeiten vieler wichtiger Kolloiderscheinungen in wässerigem wie in nichtwässerigem Lösungsmittel wird gezeigt, daß spezielle Annahmen (wie etwa das Donnan-Theorem) schon darum nicht grundsätzlich für die Flüssigkeitsbindung in Gelen verantwortlich gemacht werden können, weil ganz gleichartige Effekte auch in nichtionisierenden Lösungsmitteln auftreten. Das vielzitierte Schema der Phasenumkehr als theoretische Grundlage für mindestens eine ganze Klasse von Gelatinierungsvorgängen wurde hier entwickelt, und eine Fülle von Anregungen auch für die Deutung rein technologischer Fragen wird gegeben. Es ist wissenschaftliche Antaeus-Arbeit in reinster, sauberster Form, die wir in Martin Fischer's Seifenarbeiten finden, Arbeiten, immer geführt vom Experiment, und auch in der Theorie niemals den Mutterboden der experimentellen Tatsachen allzuweit verlassend.

Eine weitere Serie wichtiger experimenteller Arbeiten mit Marian O. Hooker sind Martin Fischer's Untersuchungen über lyophile Kolloide im allgemeinen, bei denen nicht nur Eiweißkörper und Seifen, anorganische Kolloide wie etwa die Kieselsäure und die Silikate in wässerigem Dispersionsmittel mit in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, sondern auch Gemische niedrigmolekularer Flüssigkeiten wie etwa Phenol-Wasser, Chinolin-Wasser, ja sogar H_2SO_4-Wasser usw. Es gehört schon ein unabhängiger Geist dazu, sich zu wundern, warum zwei Flüssigkeiten, die beide nur aus Phenol und Wasser bestehen, nur in verschiedenen Verhältnissen, sich nicht miteinander vermischen. Der normale Physikochemiker kennt natürlich wohl diese Tatsache, regt sich aber nicht darüber auf. Umgekehrt Martin Fischer. Er weist darauf hin, daß eine solche ihm fast als paradox erscheinende Tatsache ihre Ursache in einer fundamentalen Verschiedenheit der inneren Struktur der beiden Flüssigkeitsschichten haben muß. Er kennzeichnet diesen tief eingreifenden Unterschied dadurch, daß er diese beiden Strukturen als invers zueinander auffaßt, als Lösungen einmal von X in Wasser, das anderemal von Wasser in X. Diese zweierlei Strukturen sind so verschieden zueinander wie etwa die Strukturen eines Schaumes und eines Flüssigkeitsnebels, die ja ebenfalls aus denselben beiden Komponenten nur in verschiedenem Mengenverhältnis bestehen können, und die sich bekanntlich ebenfalls nicht miteinander mischen. Mit Hilfe z. B. von systematischen Messungen der Leitfähigkeit wird dann die enge Analogie im Verhalten typischer lyophiler Sole mit solchen partiell mischbaren Flüssigkeitsgemischen aufgezeigt, und die Anwendbarkeit dieser Theorie zum Verständnis mannigfaltiger Erscheinungen nicht nur in Biologie und Medizin, sondern z. B. auch auf Probleme der Technologie der Ölfarben vorgeführt.

Voranstehende Übersicht über die wissenschaftlichen Arbeiten Martin Fischer's ist keineswegs vollständig. Das Schriftenverzeichnis am Schlusse dieses Aufsatzes weist noch viele andere Themata auf, über die Martin Fischer

gearbeitet hat. Eine Schilderung des geistigen Schaffens Martin Fischer's wäre aber grundsätzlich lückenhaft, wenn nicht noch folgender Arbeitsgebiete Martin Fischer's gedacht würde.

Das erste Gebiet sind seine Arbeiten über die Technik der Malerei, wie sie in dem Buch „The permanent palette" zusammengefaßt wurden, ein Buch, das in USA. einen ganz ungewöhnlichen buchhändlerischen Erfolg hatte, in verschiedenen Kunstakademien eingeführt wurde usw. Martin Fischer ist selbst Maler, der nicht nur Ausstellungen beschickt und Medaillen bekommt, sondern sogar Bilder verkauft. Er sagt, daß er von seinem Vater, der Handwerker war, die Neigung zu dieser ernsthaft von ihm betriebenen künstlerischen Arbeit ererbt habe, und er meint fernerhin (in Übereinstimmung z. B. mit Wilhelm Ostwald), daß Malen in der freien Natur eines der besten Mittel sei, um ein von wissenschaftlicher Arbeit ermüdetes Gehirn wieder zu erholen. Unter Martin Fischer's ersten Veröffentlichungen finden sich auch überaus sorgfältige histologische Zeichnungen, die er selbst nicht nur für seine eigenen Arbeiten, sondern auch für diejenigen von Kollegen angefertigt hat.

Ein zweites Arbeitsgebiet, das namentlich in den letzten Jahren stark hervorgetreten ist, ist das des Biographen. Zwei umfangreiche Biographien der beiden Mediziner Christian R. Holmes, des Schöpfers der medizinischen Fakultät und Organisation von Cincinnati, und William B. Wherry, eines großen Bakteriologen, der u. a. die berüchtigte Tulane-Pest entdeckte, sind allein in den Jahren 1937 und 1938 entstanden. Vielleicht ein Dutzend kleinerer Biographien und Würdigungen liegt neben diesen zwei großen Biographien vor. Liest man diese zwei großen Werke in Erinnerung an die genannten beiden Männer (die der Unterzeichnete persönlich kannte), so wird man auf das tiefste beeindruckt nicht nur von dem unmittelbaren Inhalt, sondern von der Hingabe, dieser geradezu leidenschaftlichen Vertiefung Martin Fischer's in Schicksal, Arbeit, Geist und Persönlichkeit zweier anderer Menschen. Martin Fischer gibt zwar als Kennwort zu Wherry's Biographie den Satz, daß Männer ihre eigenen Biographien schreiben —. Aber falls jemand fähig ist, das Lebensbild großer Männer so zu gestalten, daß es den Leser nicht nur sachlich belehrt, sondern ihm Tage lang nachgeht, ihn ergreift, ihn ermutigt, ihn zur Besinnung, zu neuen Vorsätzen führt — „wie Sonnenaufgang ward mir ein Vorsatz" —, dann erreicht ein solcher Biograph viel mehr als nur das unmittelbare Ziel, der stumpfen Mitwelt das Werk eines Mannes deutlicher zu machen. Ein solcher Biograph wird zum Erzieher vieler Menschen, er wird zum Lehrer nicht nur der jüngeren, sondern auch der älteren Fachgenossen, er verleiht dem größten pädagogischen Prinzip, dem Prinzip des Beispiels, auch auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Erziehung wieder neue Fruchtbarkeit.

Es entspricht der gleichen Fähigkeit, sich für die Interessen anderer Fachgenossen einzusetzen, wenn wir im Schriftenverzeichnis Martin Fischer's eine ganze Reihe zum Teil umfangreicher Werke nichtamerikanischer Fachgenossen finden, die Martin Fischer Zeit gefunden hat, selbst ins Englische zu übersetzen, und zwar wirklich selbst, nicht nur durch einen Assistenten, und mit der Gewissenhaftigkeit, ja Peinlichkeit etwa einer Operationsschwester.

Ein Mann von dieser Weite seines geistigen Arbeitsgebietes wird zum Philosophen, das heißt zum Betrachter und Kenner allgemeinerer Zusammenhänge, die hinausgehen über das Gebiet der speziellen Wissenschaften, ja schließlich ganz von selbst zu Erkenntnissen führen, die wir als Lebensweisheit bezeichnen. Martin Fischer's zahlreiche Schüler und Freunde haben dies wohl erkannt. Es gibt schon eine zweite vermehrte Auflage von „Fischerismen", herausgegeben von seinen Schülern, eine Sammlung von Aussprüchen Martin Fischer's. Wir finden in diesem Büchlein Sätze, angefangen von lustigen Kathederblüten bis zu schwerwiegenden, fast religiösen Bekenntnissen, amüsante, geistreiche, liebenswürdige, und ebenso scharfe, zornige, vernichten wollende Ausrufe. Das geistige Niveau dieser Fischerismen kann kaum besser gekennzeichnet werden als durch die Tatsache, daß erst in diesem Jahr ein Fachgenosse einen Satz aus dieser Sammlung wählte, um ihn seinem wissenschaftlichen Buche als Motto voranzusetzen. Martin Fischer selbst aber kennt und liebt seit seinen Jugendjahren als Brevier für die Bewältigung der Trübseligkeiten des Lebens Gracian's Handorakel der Lebensweisheit, genau so wie Schopenhauer. Schopenhauer hat bekanntlich selbst die erste vollständige deutsche Übersetzung des spanischen Urtextes herausgebracht. Auch Martin Fischer's Lieben sind stets überaus reale, niemals solche nur platonischer Art. Dementsprechend hat Martin Fischer selbst spanisch gelernt, die z. Z. wohl vollständigste Sammlung aller Gracian-Ausgaben zusammengebracht, und schließlich selbst unter geradezu philologischer Untersuchung die-

ses Originalmaterials eine neue vollständige englische Übersetzung von Gracian's Handorakel veröffentlicht. Dies 1934 erschienene Büchlein läuft zur Zeit in dritter Auflage.

Und schließlich — zuletzt, aber nicht am wenigsten — ist Martin Fischer ein überaus beschäftigter praktischer Arzt. Sein Ruf als Internist und Diagnostiker ist in den USA. so groß, daß Dr. Fischer nach New York wie nach Kalifornien gerufen wird, gelegentlich auch abgeholt mit einem Extrazug. Seine Fahrten zu seinem Institut und wieder zurück in Cincinnati werden regelmäßig unterbrochen von Krankenbesuchen. Die Arbeit in seinem Laboratorium wird ständig gestört durch Hilfesuchende, die ihn wenigstens dort zu erreichen hoffen. Wir wissen alle, wieviel Hilfe nicht nur ein hervorragender, sondern auch ein persönlich opferbereiter Arzt seinen Mitmenschen geben kann. Wieviele Patienten, die regelmäßig seine Freunde werden, hat der Unterzeichnete doch mit strahlendem Gesicht von ihrem Arzte Martin Fischer erzählen gehört!

Wir Kolloidchemiker schämen uns keineswegs, über unsere persönlichen Beziehungen zueinander zu reden. Wir sind immer noch Fronttruppe, immer noch manchmal mißverstanden, und immer noch manchmal angegriffen, und zwar nicht so sehr als Individuen — vielmehr als die Vertreter einer neuen, und damit manchen Fachgenossen immer noch unbequemen Wissenschaft. Dieser gemeinsame Kampf gibt uns auch stärkere Empfindungen der persönlichen Gemeinschaft. Und so wäre es ganz unnatürlich, wenn wir heute vergessen würden, auch des Menschen Martin Fischer zu gedenken, der immer mit uns in vorderster Linie stand im Kampf für die Anerkennung unserer Wissenschaft nach jeder Richtung, dessen erste Arbeit über die Kolloidchemie des Ödems in Band 1 der Beihefte steht, und der zu den Begründern und allereifrigsten Förderern der Kolloid-Gesellschaft gehört.

Zu jener denkwürdigen Tagung der Kolloid-Gesellschaft vor gerade 15 Jahren in Innsbruck über das Thema: „Wasserbindung in kolloiden Systemen" war auch Martin Fischer gekommen, zum ersten Male zu einer Versammlung unserer Gesellschaft. Viele von uns kannten ihn nur aus seinen Schriften, und der Unterzeichnete hatte die Aufgabe, Martin Fischer an jenem zwanglosen Begrüßungsabend, der immer am Anfang unserer Versammlungen steht, mit den Fachgenossen bekannt zu machen. So viele wollten mit Martin Fischer bekannt werden, daß sich der Unterzeichnete zu einer Ansprache entschloß. Er hatte das Recht dazu, da er mit Martin Fischer schon seit dem Jahre 1903 in unvergessenen kalifornischen Jahren befreundet geworden war. Es sei erlaubt, aus jener Ansprache einige Sätze wiederzugeben:

„Ich will nicht darauf eingehen, in welcher Weise mein amerikanischer Freund während des Krieges unter den hier nicht genügend bekannten Trübsalen zu leiden hatte, die ihm als Deutsch-Amerikaner fast seine Stellung und sein tägliches Brot gekostet haben. Wohl aber habe ich das Recht, etwas darüber zu erzählen, in welcher Weise sich mein Freund, bei der ersten Möglichkeit hierzu, für das persönliche und wissenschaftliche Ergehen seiner deutschen Fachgenossen nach dem Kriege interessiert hat. Dies ist beispiellos. Wir alle kennen großzügige amerikanische Hilfsbereitschaft mannigfaltiger Art, und viele von uns sind als Mitglieder von Komités usw. über Art und Weise dieser Hilfsbereitschaft näher orientiert. Aber mein amerikanischer Freund hat nicht nur versucht, mit Geld zu helfen, obschon er keineswegs wohlhabend war, sondern mit eigener Arbeit, eigenem Nachdenken und mit einem Zartgefühl, das ich niemals übertroffen gesehen habe. Er hat nicht nur nach Leipzig und an die Mitglieder unseres Institutes geradezu waggonweise nötige und erquickliche Dinge geschickt, sondern er hat sich jedesmal dafür entschuldigt, daß er es tat. Er hat nicht nur aus eigenen Kräften überall, wo er wissenschaftliche Freunde und Bekannte in Bedrängnis wußte, geholfen, sondern er hat Dutzende von amerikanischen Freunden dafür interessiert, ebenfalls zu helfen. Er hat seine Freundschaft nicht nur den Fachgenossen in Leipzig gegenüber in größtem Maßstabe erwiesen, sondern, wie ich — nicht von ihm selbst — weiß, auch solchen in Hamburg, Kiel, Halle, Göttingen, Dresden, Wien. Er hat nicht einmal, sondern viele Male, immer wieder diese letzten drei bis vier Jahre geholfen und Freude gemacht, so daß es im Weihnachtsliede der Studenten des Leipziger Physikalisch-chemischen Instituts das letzte Jahr hieß: „Der Onkel aus Amerika ist wieder mit viel Dollars da; wir grüßen ihn an dieser Stelle, empfehlen uns für künft'ge Fälle." Es ist nicht leicht, Ihnen ein richtiges Bild von der Großzügigkeit und besonders von der Zartheit zu geben, mit der dieser Freund vorging. Nur ein Beispiel will ich noch erwähnen — und ich fordere Sie auf, mir aus Ihrer Erfahrung einen ähnlichen Fall zu nennen. Er hat auch solchen Fachgenossen ohne jedes Bedenken zu Versuchsmaterial und Laboratoriumsmitteln verholfen, die seine ausgesproche-

nen wissenschaftlichen Gegner waren. Das ist Tatsache.

Ich glaube nicht, daß Sie mich für einen besonders sentimentalen Menschen halten; meine Konstitution ist offenbar nicht danach. Noch weniger werden Sie das von Schopenhauer glauben, diesem stählernen Denker und hypertroph Intellektuellen. Aber ich kenne einen Satz dieses Philosophen, der folgendermaßen lautet: „Denn wie Fackeln und Feuerwerk vor der Sonne blaß und unscheinbar werden, so wird Geist, ja Genie, und ebenfalls die Schönheit, überstrahlt und verdunkelt von der Güte des Herzens." Dies steht nicht etwa in den „Palmblättern" oder sonst einem sanften Erbauungsbuch. Dies steht vielmehr in der Welt als Wille und Vorstellung, 3. Auflage, 2. Buch, im 19. Kapitel ungefähr in der Mitte. „Überstrahlt von der Güte des Herzens" —. Ich habe das seltene Glück gehabt, eine Anzahl großer Gehirne näher und persönlich kennenzulernen. Aber ich habe gefunden, daß keineswegs immer oder zwangsläufig ein großes Gehirn zusammen mit einem großen Herzen auftritt. Die Hypertrophie des einen Organs scheint oft auf Kosten des anderen zu erfolgen. Sind beide Organe übernormal entwickelt, so nennen wir den Mann eine Persönlichkeit. Das viel mißbrauchte Wort von dem Glücke einer solchen, für sich und für uns andere, hier trifft es zu, hier trifft es so genau zu, mit einer solchen Sicherheit und Gewißheit, wie ich sie selten bei der Kennzeichnung eines Menschen empfunden habe. Und es ist die volle Gewißheit, nicht zu übertreiben, die mir die größte Freude heute Abend gibt, während ich über diese Dinge rede.

Steh auf, lieber Martin Fischer, freundlichster der Freunde, zeige dich deinen alten Freunden und den Vielen, die es, wenn sie Dich kennen, werden werden."

Martin Fischer ist seit jener Zeit nicht anders geworden. Ein Genie der Freundschaft, sich immer wieder verschwendend für seine Freunde, immer wieder schwerste persönliche Mühen für sie übernehmend, ihre Interessen so leidenschaftlich verteidigend nicht nur als wären sie seine eigenen, sondern vielleicht noch rücksichtsloser; mit einer unerhörten Empfindungsschärfe für das, was einigen Fachgenossen unverständliche, womöglich törichte Begriffe sind: wissenschaftliches Ethos und wissenschaftliche Vornehmheit. —

Ein Fachgenosse, ausgesprochener Kritiker und wissenschaftlicher Gegner Martin Fischer's, machte eine Vortragsreise nach USA. Die überaus rührige Propagandastelle für diese Vorträge fragte auch bei der Universität Cincinnati an, ob ein solcher Vortrag dort gewünscht würde. Die Frage wurde Martin Fischer als dem Sachverständigen zur Entscheidung vorgelegt, der zur größten Verblüffung seiner Cincinnatier Kollegen antwortete: „Selbstverständlich! Auf alle Fälle!" Schließlich wurde darauf hingewiesen, daß zur Zeit kein Geld für das Honorar des Vortrags zur Verfügung stände, worauf Martin Fischer mit strahlendem Gesicht erklärte: „Das werde ich bezahlen!" Der Fachgenosse kam, Martin Fischer holte ihn selbst ab, der Fachgenosse verhielt sich — nun, wie zu erwarten, er fuhr wieder ab, von Martin Fischer auf die Bahn gebracht, ohne zu wissen, wer seinen Vortrag ermöglicht hatte. Sehr wahrscheinlich weiß er es auch heute noch nicht. Sein Leben lang wird der Unterzeichnete Martin Fischer beneiden um das Vergnügen dieses Erlebnisses, das er sich selbst bereitete einfach nur dadurch, daß er der Großzügigkeit seiner Natur auch in diesem Falle die Zügel überließ.

Als der liebe Gott den Martin Fischer gemacht hatte, und dann sein Werk betrachtete, lächelte er es an. Wo. O.

Biographische Daten: Martin Heinrich Fischer, geboren 10. November 1879 als Sohn des Handwerkers Rudolf Heinrich Fischer und Therese geb. Beuthien in Kiel, kam 1885, also als Sechsjähriger, nach USA. High School Chicago, absolviert 1897. Trat ins Rush Medical College, Chicago, ein und wurde 1901 Doktor der Medizin. Assistent für Pathologie 1898—1901, für Physiologie 1900—1901 am Rush Medical College. Holmes Stipendiat in Woods Hole, Mass. 1900, 1901. Heiratete Charlotte Rust Leonard aus Chicago im Jahre 1903. „Associate" für Physiologie an der Universität von Chicago 1901 bis 1902. Außerordentlicher Professor für Physiologie an der Universität von California (Berkeley) 1902 bis 1905; weitere wissenschaftliche Studien in Deutschland und Österreich 1905—1906; Professor der Pathologie am Oakland College of Medicine and Surgery 1905—1910; Professor der Physiologie an der Universität Cincinnati seit 1910.

Ehrungen: Hatfield-Preis, College of Physicians, Philadelphia 1909; Cartweight-Preis, Alumni of College of Physicians usw. New York 1911; Goldmedaille für Forschung, Amer. Med. Ass. 1913; Diplom derselben Organisation 1915; Silbermedaille derselben Organisation 1916; Diplom 1920; Leonard-Preis der Kolloid-Gesellschaft 1924.

Ehrendoktor der Pharmazie 1925 (Cincinnati, College of Pharmacy). Ehrendoktor „of Science" 1932 (Wittenberg-College, Springfield, Ohio).

Cutter lecturer; Harvard University 1917; Hauptvortrag auf der Kolloid-Gesellschaft (1924, Innsbruck); Mayo Foundation Lectures (1925—1926, Philadelphia); Lecturer on fine Arts, New York-University 1931 usw.

Fellow der Amer. Ass. for the Advancement of Science und Fellow der Amer. Medical Association.

Mitglied der Society for Experimental Medicine and Biology, Amer. Physiological Soc., Amer. Association of Biol. Chemists, Amer. Artists Professional Leage (Ehrenvorsitzender des Komites für Maltechnik), Cincinnati Research Society (President 1912), Amer. Chemical Society (Präsident der Cincinnati-Abteilung 1922); Mitglied des Vorstandsrates der Kolloid-Gesellschaft seit 1922; ausw. Mitglied der Leopoldina Carolina (Halle) usw.

Schriften-Verzeichnis.

Abhandlungen:

1899. Some Observations upon the Motor Spinal Ganglion Cell. Trans. Chicago Path. Soc. **3**, 27.
A Study of the Neurone Theory. J. exper. Med. **4**, 535.

1900. The Toxic Effects of Formaldehyde and Formalin. (Preliminary Communication.) J. Boston Soc. of Med. Sciences **5**, 18.
Compression Myelitis. (Section in Preble and Hektoen's paper "A Case of Multiple Fibromata of the Nerves with Arthritis Deformans".) Trans. Assoc. Amer. Physicians **15**, 470.
Report of an Anatomical Tubercle. Trans. Chicago Path. Soc. **4**, 377.

1901. False Diverticula of the Intestine. J. exper. Med. **5**, 333.
Ionization in its Physiological and Pathological Relations. Med. Record (N. Y.) **59**, 485.
The Problems of Physiology and Pathology. Med. News (N. Y.) **79**, 488.
Weitere Versuche über künstliche Parthenogenese. Vorläufige Mitteilung (mit Jacques Loeb und Hugh Neilson). Pflügers Arch. **87**, 1.

1902. The Effect of Formalin upon Tuberculous Guinea-Pigs (mit Theodore Tieken). Trans. Chicago Path. Soc. **5**, 61 (1902).
The Relation of Physical Chemistry to Pharmacology and Therapeutics. Butler's Materia Medica, Therapeutics and Pharmacology (Philadelphia 1902, Saunders and Co.), 840.
Further Experiments on Artificial Parthenogenesis in Annelids. Amer. J. Physiol. **7**, 301.

1903. How Long does (Arbacia) Sperm live in Sea-Water? Amer. J. Physiol. **8**, 430.
Artificial Parthenogenesis in Nereis. Amer. J. Physiol. **9**, 100.
Professor Jacques Loeb. University (of Cal.) Chronicle **5**, 349.
On the Production and Suppression of Glycosuria in Rabbits through Electrolytes. (A Preliminary Communication.) Univ. California Publ. Physiol. **1**, 77.

1904. On the Production and Suppression of Glycosuria in Rabbits through Electrolytes. (Second Communication.) Univ. California Publ. Physiol. **1**, 87.
Does an Antagonism Exist between Alkaloids and Salts? Amer. J. Physiol. **10**, 345.
Weitere Versuche über die Hervorrufung und Hemmung von Glykosurie bei Kaninchen durch Salze. (Dritte Mitteilung.) Pflügers Arch. **106**, 80.

1905. Zur physikalisch-chemischen Theorie der Befruchtung (mit Wolfgang Ostwald). Pflügers Arch. **106**, 229 (reprinted in English, 1906).
Über die Hervorrufung und Hemmung von Glykosurie in Kaninchen durch Salze. (Vierte Mitteilung.) Pflügers Arch. **109**, 1.
The Toxic Effects of Formaldehyde and Formalin. J. exper. Med. **6**, 487.

1906. A Physico-Chemical Theory of Fertilization (mit Wolfgang Ostwald). J. amer. med. Assoc. **46**, 423.

1907. The Physiology of Glycosuria. Cal. State J. Med. **5**, 229.
On Glycosuria and the Alimentary Excretion of Carbohydrates (mit Gertrude Moore). Amer. J. Physiol. **19**, 314.
On the Swelling of Fibrin (mit Gertrude Moore). Amer. J. Physiol. **20**, 330.

1908. The Nature and Cause of Edema. J. amer. med. Assoc. **51**, 830.
Über die Analogie zwischen der Wasserabsorption durch Fibrin und durch Muskel. Pflügers Arch. **124**, 69.
Weitere Versuche über die Quellung des Fibrins. Pflügers Arch. **125**, 99.
Über Augenquellung und das Wesen des Glaukoms. (Vorläufige Mitteilung.) Pflügers Arch. **125**, 396.

1909. Über Augenquellung und das Wesen des Glaukoms. (II. Mitteilung.) Pflügers Arch. **127**, 1.
Über Hornhauttrübungen. Pflügers Arch. **127**, 46.
Bemerkungen zu einer kolloidchemischen Theorie des Lackfarbenwerdens der roten Blutkörperchen. Kolloid-Z. **5**, 146.
Über die antagonistische Wirkung der Neutralsalze auf die Quellung des Fibrins in Säuren und Alkalien (mit Gertrude Moore). Kolloid-Z. **5**, 197.
Über die Entstehung und Natur des Stauungsödems der Niere und der Leber (mit Gertrude Moore). Kolloid-Z. **5**, 286.

1910. The Relief of Glaucoma through Subconjunctival Injections of Sodium Citrate (mit Hayward G. Thomas). Ann. Ophthalmology **19**, 40.
Das Ödem als kolloidchemisches Problem nebst Bemerkungen über die allgemeine Natur der Wasserbindung in Organismen. Kolloidchemische Beih. **1**, 93.
Œdema. The 1909 Nathan Lewis Hatfield Prize Essay of the College of Physicians of Philadelphia (Philadelphia 1910).

1911. Über das Wesen der trüben Schwellung. Kolloid-Z. **8**, 159.
Weiteres zur kolloidchemischen Analyse der Nephritis. Kolloid-Z. **8**, 201.
Some Practical Points in the Treatment of Nephritis. Ohio State Med. J. **7**, 400.
Remarks on Nephritis. J. amer. med. Assoc. **57**, 148.
On the Nature, Cause and Relief of Glaucoma. Trans. Amer. Academy of Ophthalmology and Oto-laryngology **16**, 193.
Beiträge zur kolloidchemischen Analyse der Absorptions- und Sekretionsvorgänge. (Die Absorption aus der Bauchhöhle.) Kolloidchem. Beih. **2**, 304. [Reprinted in English in Lancet-Clinic **107**, 684 und 702 (1912).]

1912. Zur Theorie und Praxis der Transfusion (mit James J. Hogan). Kolloidchem. Beih. **3**, 385.
Über die Kontraktilität von Katgut und die Theorie der Muskelkontraktilität (mit W. H. Strietmann). Kolloid-Z. **10**, 65. [Published in English in Dandridge Memorial Volume (283) and in Lancet-Clinic **108**, 205 (1912).]
Über die Aufnahme von Wasser durch das Nervengewebe (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **10**, 283.
A Response to Some Criticisms of the Colloid-Chemical Theory of Water Absorption by Protoplasm. Biochem. Bull. **1**, 444.
Further Remarks on the Treatment of Nephritis. Trans. Assoc. amer. Physicians **27**, 595.

Contributions to a Colloid-Chemical Analysis of Absorption and Secretion. Lancet-Clinic **107**, 684 und 702.

On the Contraction of Catgut and the Theory of Muscular Contraction (mit William H. Strietmann). Dandridge Memorial Volume 283. Lancet-Clinic **108**, 205.

A Further Response to Some Criticisms of the Colloid-Chemical Theory of Water Absorption by Protoplasm. J. amer. med. Assoc. **59**, 1429.

1913. The Colloid-Chemical Theory of Water Absorption by Protoplasm (A Third Response to Some Criticisms). J. amer. med. Assoc. **60**, 348.

The Treatment of Nephritis and Allied Conditions. J. amer. med. Assoc. **60**, 1682.

Weitere Beiträge zur Behandlung der Nephritis und verwandter Erscheinungen. Kolloidchem. Beih. **4**, 343

Some Physicochemical Principles in Therapy. Forchheimer's Therapeusis of Internal Diseases **1**, 1, D. Appleton & Company, New York.

Restatement of the Position of Meigs on the Behavior of Muscle. J. amer. med. Assoc. **60**, 688.

On the Colloid-Chemical Action of the Diuretic Salts (mit Anne Sykes). Science **37**, 845.

Non-Electrolytes and the Colloid-Chemical Theory of WaterAbsorption(mitAnneSykes).Science **38**,486.

Über die kolloidchemische Wirkung der diuretischen Salze (mit Anne Sykes). Kolloid-Z. **13**, 112.

1914. Über den Einfluß einiger Nichtelektrolyte auf die Quellung von Protein (mit Anne Sykes). Kolloid-Z. **14**, 215.

Über die Kolloidchemie der Zuckerdiurese (mit Anne Sykes). Kolloid-Z. **14**, 223.

The Spirit of a University. Science **40**, 464.

On the Nature, Cause and Relief of Nephritis. J. med. Soc. New Jersey **11**, 116.

1915. Relation between Chlorid Retention, Edema and "Acidosis". J. amer. med. Assoc. **64**, 325.

Über die Beziehung von Chlorretention, Ödem und Azidose. Kolloid-Z. **16**, 106.

Über die nicht-saure und nicht-alkalische Hydratation des Proteins (mit Anne Sykes). Kolloid-Z. **16**, 129.

The Relation of Mouth Infection to Systemic Disease. Dental Summary **35**, 607. Lancet-Clinic **114**, 124. (Reprinted in German, 1921.)

On the Life of Animals with Suppressed Kidney Function. Science **41**, 584.

On Hydration and "Solution" of Gelatin. Science **42**, 223.

Über Hydratation und „Lösung" bei Gelatine. Kolloid-Z. **17**, 1.

A Simple Tale. Cincinnati Literary Club, Nov. 27.

1916. Your Blood and Mine. Unpopular Review **5**,101. (Reprinted 1919.)

On the Physical Chemistry of Emulsions and its Bearing upon Physiological and Pathological Problems (mit Marian O. Hooker). Science **43**, 468.

Über das Entstehen und Zergehen von Emulsionen (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **18**, 129.

Über die Analogie des Verhaltens von Emulsionen und des Verhaltens von Fett im Protoplasma (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **18**, 242.

Die Nachahmung von Schleimbildung (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **19**, 88.

Über die Nachahmung einiger anatomischer Strukturen (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **19**, 220

Diagnosis, Prognosis and Treatment in Nephritis. Lancet-Clinic **115**, 419 und 443. (Reprinted in German 1917.)

The Principles of Treatment in Nephritis. J. of the Tennessee State Medical Association, April 15.

The Classification and Treatment of the Nephritides. (Identisch mit "The Principles of Treatment in Nephritis", J. of the Tenessee State Medical Association, April 15.) J. Lancet **36**, 371. J. med. Soc. New Jersey **13**, 555. (Reprinted in German, 1918.)

Editorials and Book Reviews. Lancet-Clinic **115** und **116** (mit H. Fischer als Herausgeber).

1917. Democracy, Autocracy and Piffle, The Cincinnati Literary Club, January 13.

On the Colloid Chemistry of Fehling's Test (mit Marian O. Hooker). Science **45**, 505.

On the Swelling and "Solution" of Protein in Polybasic Acids and their Salts (mit Marian O. Hooker, Martin Benzinger und Ward D. Coffman). Science **46**, 189.

Diagnose, Prognose und Behandlung bei Nephritis. (Eine klinische Vorlesung.) Kolloidchem. Beih. **9**, 183.

1918. The Classification and Treatment of the Nephritides Pennsylvania Medical J. **21**, 236 und 251.

On the Swelling of Gelatin in Polybasic Acids and Their Salts (mit Marian O. Hooker). J. Amer. chem. Soc. **40**, 272.

On the Swelling of Fibrin in Polybasic Acids and Their Salts (mit Martin Benzinger). J. Amer. chem. Soc. **40**, 292.

On the Liquefaction or "Solution" of Gelatin in Polybasic Acids and Their Salts (mit Ward D. Coffman). J. Amer. chem. Soc. **40**, 303.

Note on the Colloid Chemistry of Fehling's Sugar Test (mit Marian O. Hooker). J. Lab. clin. Med. **3**, 368.

On the Colloid-Chemical Mimicry of Certain Enzymatic Reactions (mit Marian O. Hooker). J. Lab. clin. Med. **3**, 373.

The Colloidal-Chemical Theory of Water Absorption by Protoplasm: A Fifth Response to Some Criticisms. J. Amer. chem. Soc. **40**, 862.

"Trench" Nephritis (mit Marian O. Hooker). Intern. Assoc. of Medical Museums, Bull. VII, 174.

Ternary Systems and the Behavior of Protoplasm (mit Marian O. Hooker). Science **48**, 143.

"Fats and Fatty Degeneration": A Response to Book Reviews by Bancroft and Clowes. Science **48**, 194 (1918).

1919. The New Hope in Heredity. Unpopular Review **11**, 320. (Reprinted in 1920.)

Further Studies in Colloid Chemistry and Soap. Science **49**, 615.

Practical Urinalytic Methods and Their Significance. Tice's "Practice of Medicine" **1**, 423, W. F. Prior Company, New York. (Dieser Artikel revidiert 1934.)

Colloid Chemical Studies of Soaps I. The Hydration Capacity of Some Pure Soaps (mit Marian O. Hooker). Chem. Engng. **27**, 155.

Colloid Chemical Studies of Soaps II. Non-Aqueous Lyophilic Soap Colloids. Chem. Engng. **27**, 184.

Colloid Chemical Studies of Soaps III. On the Colloid Chemistry of Potassium Oleate and the "Salting Out" of Soaps (mit Marian O. Hooker). Chem. Engng. **27**, 223 und 253.

Colloid Chemical Studies of Soaps IV. On the Reaction of Soaps to Indicators (mit Marian O. Hooker). Chem. Engng. **27**, 271.
Your Blood and Mine. Ohio State Medical J. **15**, 638.
A Common Failing. Woman's City Club Bulletin **5**, 15 (Cincinnati).

1920. A Second Model Illustrating Some Phases of Kidney Secretion. J. Labor. a. clin. Med. **5**, 207.
Christian R. Holmes. Centennial Year Book, College of Medicine, University of Cincinnati, Class of 1921, 10.
The New Hope in Heredity. Ohio State Medical J. **15**, 638.
Über die Quellung und „Lösung" von Aleuron (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **26**, 49.
A Third Model Illustrating Some Phases of Kidney Secretion (mit George D. Mc Laughlin). J. Lab. clin. Med. **5**, 352.
Charles Arthur Pauson — 1883—1920. California State J. Med. **18**, 346.
Dulia. University of Cincinnati Medical Bull. **1**, 19. University News **19**, 4. Ohio State Med. J. **16**, 875.

1921. Infektionen der Mundhöhle und Allgemeinerkrankungen (übersetzt von I. M. Handovsky.) (Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff.)
Joseph Ransohoff. Cincinnati J. Med. **2**, 35 u. 60.
Henry Page. Cincinnati J. Med. **2**, 105.
Nursing Education. The Modern Hospital **17**, 503. (Reprinted in 1922.)
An Invitation and a Challenge. Cincinnati J. Med. **2**, 299.

1922. Mary M. Emery. Cincinnati J. Med. **2**, 337.
Nursing Education. University of Cincinnati Med. Bull. **1**, 41. (Identical with 1921 reprint.)
Bemerkungen zur Theorie der Liesegang'schen Ringe (mit George D. Mc Laughlin). Kolloid-Z. **30**, 13.
Edmund M. Baehr. Cincinnati J. Med. **3**, 5.
Seifen und Proteine I. Die Kolloidchemie der Seifen und der Seifenfabrikation (mit George D. Mc Laughlin und Marian O. Hooker). Kolloidchem. Beih. **15**, 3.
Seifen und Proteine II. Die Kolloidchemie der Seifenerzeugung (mit George D. Mc Laughlin und Marian O. Hooker). Kolloidchem. Beih. **16**, 99.
Whither? Science **56**, 405.

1923. Some Physiologic Principles in Orthodontia. Internat. J. Orthodontia, Oral Surgery and Radiography **9**, 16.
On the Electrical Resistance of Phenol Water Systems and of Protoplasm. Science **57**, 724.
Über den elektrischen Widerstand von Phenol/Wassersystemen und ihre biologischen Anwendungen. Kolloid-Z. **33**, 131.
American Contemporaries — John Uri Lloyd. Ind. Engng. Chem. **15**, 1194.
Über den elektrischen Widerstand von Chinolin—Wasser-Systemen. Kolloid-Z. **33**, 208.
On the Theory of the Lyophilic Colloids and the Behavior of Protoplasm. Colloid Symposium Monograph, 244, Madison (Wisconsin).

1924. Der elektrische Widerstand von Phenol—Wasser-Systemen im kritischen Gebiet. Kolloid-Z. **34**, 97.
Über den elektrischen Widerstand von Seifen—Wasser-Systemen im Erstarrungsgebiet. Kolloid-Z. **34**, 140.
A Law of Life and Education. Ohio State Med. J. **20**, 449.
A Voice from the Past. Bull. of the Alumni Assoc. of Rush Medical College **18**, 4.
Über den elektrischen Widerstand von Protein—Wasser-Systemen. Kolloid-Z. **35**, 138.
Die Kolloidchemische Theorie der Wasserbindung im Organismus. Kolloid-Z. **35**, 294.
C. Lawson Reed. Memorial Volume, Cincinnati.

1925. Variété (Anatole France, Switzerland, Home). The Literary Club, Cincinnati, January 17.
Science and Industry. J. Amer. Leather Chemists Ass., January. Ind. Engng. Chem., News Edit. **3**, 5.
Edema and Nephritis. J. Indiana State Med. Assoc. **18**, 247.

1926. Weitere Studien über den elektrischen Widerstand von Protein—Wasser-Systemen (mit Marian O. Hooker). Kolloidchem. Beih. **23**, 200.
Hail! University of Tennessee Record **29**, 49. Cincinnati J. Med. **7**, 552.
Über den elektrischen Widerstand konzentrierter Schwefelsäure und die Theorie der Hydratation von Kolloiden (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **40**, 303.
Two Squiffers. 1. A Shy Young Man Looks at the Advertisements. 2. Time. Cincinnati Literary Club, December 4.

1927. A Harmless Mucous Membrane Irrigant (mit R. W. Bledsoe). J. amer. med. Assoc. **88**, 1881.
Time. Illinois med. J. **52**, 157. (Cincinnati Literary Club, December 4, 1926.)
Il problema della infermiera diplomata. Difesa Sociale, Anno VI, N. 8, p. 17, Rome.
Colloid Chemistry in Biology and Medicine. (Mayo Foundation Lecture, December 7, 1925, Rochester, Minnesota.) 1925—1926 Mayo Foundation Lectures on the Biologic Aspects of Colloid and Physiological Chemistry, Philadelphia.)

1928. The Problems of the Leather Chemist. J. Amer. Leather Chemists Ass. **23**, 129.
Lyophilic Colloids and Protoplasmic Behavior. Jerome Alexander's "Colloid Chemistry" **2**, 235, New York.
Über den Verlauf der Abkühlungskurven bei gelatinierenden Systemen. Kolloid-Z. **46**, 359.
A Cry from Without. The Cincinnati Literary Club, March 26. (Reprinted in 1932 as "Concerning Those Hospital Records".)
Charles Alfred Lee Read — 1856—1928.
Howard E. Wurlitzer — 1871—1928, November 3.
Tribute to Miss McVea, 1867—1928, as Her Friend Sweet Briar College Bull. **11**, 16. Reprinted as "Emilie Watts McVea 1867—1928". Saint Mary's School Bull., Ser. 18, Nr. 1, 1, Raleigh, North Carolina.
Koan Ogata's Fushi Ikai No Ryaku (mit Shiro Tashiro). J. amer. med. Assoc. **90**, 1151.
Spinal Cord Education. Illinois med. J. **54**, 428.
Today and Yesterday. Japanese American, December 1929.

1929. Christian R. Holmes. (At the unveiling of a bronze memorial sun dial before the Christian R. Holmes Hospital, Cincinnati, May 26.)
Über einige Kaseinate und die Theorie der lyophilen Kolloide (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **47**, 193.
A Dental School for Cincinnati. Cincinnati J. Med. **10**, 411.
Cooking It. (Budget of Mr. William Harvey Anderson.) The Cincinnati Literary Club, November.

1930. Need for a Modern School of Dental Surgery Cincinnati J. Med. **10**, 519.
Review of Ross Aiken Gortner's "Outlines of Biochemistry". Ind. Engng. Chem. **22**, 104.
Wolfgang Ostwald. J. Amer. pharmac. Assoc. **19**, 211.
Über solvatisierte Kolloide (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Z. **51**, 39.
William Henry Welch (Address, Eightieth Birthday Celebration, Cincinnati, April 8). Cincinnati J. Med. **11**, 142. (Ebenfalls veröffentlicht im Gedenkbuch: "William Henry Welch at Eighty", editied by Victor O. Freeburg, Milbank Memorial Fund, New York.
Presentation of Charles Franklin Kettering for an Honorary Degree (University of Cincinnati, June 16, 1928). Cincinnati J. Med. **11**, 203.
Discussion of Lewellys F. Barker's "The Function of the Dentist". Cincinnati J. Med. **11**, 237.
Discussion of Edmund M. Baehr's "Physiology of the Carotid Sinus". Cincinnati J. Med. **11**, 247.
Review of Rusby, Bliss and Ballard's "The Properties and Uses of Drugs". Druggist **13**, 20.
Charles Lybrand Bonifield as Teacher (Address at Testimonial Dinner, Hotel Gibson, Cincinnati, May 21). Cincinnati Med. J. **11**, 262.
Discussion of Guy Hinsdale's "The Beneficial Effects of Bathing". Cincinnati J. Med. **11**, 430.
The Constitution of the Kentucky Academy of Science **3**, 47.

1931. Charles Franklin Kettering Laboratory Dedication Dinner. Cincinnati J. Med. **11**.
Abstract of G. P. Ssacharoff's „Vorläufige Ergebnisse einer Beobachtung über die Vererbung erworbener Eigenschaften. Biol. Abstracts **5**, 1021.
Review of Gustav Eckstein's "Noguchi". Arch. of Path. **12**, 517.
Hints to Artist-Painters. Edited by Margery Ryerson. Issued by the American Artists Professional League, Pamphlet Nr. 1, New York.

1932. Practical Analysis of Paints by the Artist. Art Digest **6**. Issued by the American Artists Professional League, Pamphlet Nr. 2, New York.
Edema. Cyclopedia of Medicine, edited by George Morris Piersol **5**, 1, Philadelphia.
Concerning Those Hospital Records. Phi Chi Quarterly **29**, 118. (Issued as "A Cry from Without" by Cincinnati Literary Club, 1928.)
Why A College? (Commencement Address, Wittenberg College, Springfield, Ohio, June 13.) Cincinnati J. Med. **13**, 255.
William Stewart Taylor — 1847—1931. California and Western Medicine **37**, 44.
Über das „Stocken" von Farben (mit Werner J. Suer). Kolloid-Z. **60**, 71.
I. Discourse on a Visit to the Symposium by Socrates Asklepian. Ohio State Med. J. **28**, 590.
II. Discourse on a Visit to the Keeper of the Records by Socrates Asklepian. Ohio State Med. Journal **28**, 656.
Frank Billings 1854–1932. Cincinnati J. Med. **13**, 477.
Two Asides (Socratic Dialogues I, II, III, IV, V and Balthazar Gracian). Cincinnati Literary Club, October 10.

1933. III. Discourse on Higher Schooling by Socrates Asklepian. Ohio State Med. J. **29**, 185.
IV. Discourse on the Debunkment of Healing by Socrates Asklepian. Ohio State Med. J. **29**, 371.
Review of La Motte, Kenny and Reed's "ph and Its Practical Application". Arch. Path. **15**, 462.
Review of David Ingersoll Hitchcock's "Physical Chemistry for Students of Biology and Medicine". Arch. Path. **15**, 606.
VI. Discourse on Group Practice by Socrates Asklepian. Ralph R. Caldwell's Budget, Cincinnati Literary Club, November 27.

1934. Oils, Driers and Varnishes. Art Digest **8**, 31 (Nr. 7); Nr. 8, 31; Nr. 10, 31. Pamphlet Nr. 3. American Artists Professional League, New York, 1935, under title "Some Excerpts from the Lectures of Martin Fischer made by Lucia D. Leffingwell".
The Colloid-Chemical Properties of Some Protein-Amine Compounds (mit Werner J. Suer und A. R. Johnston). Arch. Path. **17**, 324.
Review of R. Beutner's "Physical Chemistry of Living Tissues and Life Processes as Studied by Artificial Imitation of Their Single Phases". Arch. Path. **17**, 449.
Effects of Oxyacids and Hydroxyacids on Protein Swelling (mit Werner J. Suer). Arch. Path. **17**, 615.
Address to Arthur C. Bachmeyer College of Medicine, Alumni Banquet, Cincinnati, June 14). Cincinnati J. Med. **15**, 242.
Anoche (Mexican Essays). Cincinnati Literary Club, October 1).
Practical Urinalytic Methods and Their Significance. Tice's Practice of Medicine **1**, 413.
Die lyophilen Kolloide (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Beih. **40**, 241.

1935. Die lyophilen Kolloide (mit Marian O. Hooker). Kolloid-Beih. **41**, 95.
Hints to Artist-Painters. Edited by Margery Ryerson. Issued by the American Artists Professional League, Pamphlet Nr. 1, New York 1931. Second printing.
Answer to M. Lefebvre-Foinet. Art Digest **9**, 31.
Base-Protein-Acid Compounds (mit Werner J. Suer) Arch. Path. **20**, 683.

1936. Emulsification. Oil and Soap **13**, 30.
Practical Analysis of Paints by the Artist. Issued by the American Artists Professional League, Pamphlet Nr. 2, New York. Second printing.
William Buchanan Wherry 1875—1936. Science **84**, 450.
The Death of William B. Wherry 1875—1936. Cincinnati J. Med. **17**, 521.

1937. William Buchanan Wherry 1875—1936. Arch. Path. **23**, 148.
Newspaper report on Edward Lodge Curran's Address on Communism, at The Medievalists. Cincinnati Times-Star, April 28.
Natural Insect Control. Letter to the New York Herald Tribune, July 29.
Newspaper report on Connolley's address to The Medievalists. Cincinnati Times-Star, October 15.
Book Review of W. Kopaczewski's "Traité de Biocolloïdologie". J. amer. med. Assoc. **109**, 1301.
Book Review of Gellhorn's "La Perméabilité en Physiologie et en Pathologie générale". Arch. Path. **24**, 534.

1938. Newspaper report on Francis Sheed's talk at Medievalists. Cincinnati Times-Star, February 16.
Frank Bradley Cross — 1871—1938. Cincinnati J. Med. **19**, 29.
The Death of Frank B. Cross 1871—1938. Cincinnati J. Med. **19**, 94.
Newspaper Report on Sperti's Talk at the Medievalists. Cincinnati Times-Star, May 11.

The Physicochemical State of Protoplasm (mit Werner J. Suer). Arch. Path. (Special Hektoen number) **26**, 51.

1939. In Memoriam Robert Sattler 1855—1939. Cincinnati J. Med. **20**, 129.

Base-Protein-Acid Compounds Prepared from Fibrin (mit Werner J. Suer). Arch. Path. **27**, 811.

Fibrin as Catalase (mit Werner J. Suer). Arch. Path. **27**, 815.

Casein as Catalase (mit Werner J. Suer). Arch. Path. **27**, 824.

Edema. Cyclopedia of Medicine, edited by George Morris Piersol, Philadelphia (Revision des gleichlautenden Artikels von 1932).

Bücher:

1907. Physiology of Alimentation. John Wiley & Sons, New York.

1910. Œdema. A Study of the Physiology and the Pathology of Water Absorption by the Living Organism. John Wiley & Sons, New York.

Deutsche Übersetzung 1910: Das Ödem. Eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Physiologie und Pathologie der Wasserbindung im Organismus. Übersetzt von Karl Schorr u. Wolfgang Ostwald. Theodor Steinkopff, Dresden.

1912. Nephritis. An Experimental and Critical Study of its Nature, Cause and the Principles of its Relief. John Wiley & Sons, New York.

Deutsche Übersetzung 1912: Die Nephritis. Eine experimentelle und kritische Studie ihrer Natur und Ursachen sowie der Prinzipien ihrer Behandlung. Übersetzt von Hans Handovsky und Wolfgang Ostwald. Theodor Steinkopff, Dresden.

1913. Œdema. Russische Übersetzung, Moscow.

1914. Nephritis. Russische Übersetzung, Moscow.

1915. Œdema and Nephritis. A Critical, Experimental and Clinical Study of the Physiology and Pathology of Water Absorption in the Living Organism. Second and Enlarged Edition. John Wiley & Sons, New York.

1917. Fats and Fatty Degeneration. A Physico-Chemical Study of Emulsions and the Normal and Abnormal Distribution of Fat in Protoplasm (mit Marian O. Hooker). John Wiley & Sons, New York.

1921. Œdema and Nephritis. A Critical, Experimental and Clinical Study of the Physiology and Pathology of Water Absorption in the Living Organism. Third and Enlarged Edition. John Wiley & Sons, New York.

Soaps and Proteins. Their Colloid Chemistry in Theory and Practice (mit George D. McLaughlin und Marian O. Hooker). John Wiley & Sons, New York.

Übersetzung ins Japanische.

1922. Seifen und Eiweißstoffe. Ihre kolloidchemische Bedeutung für die Wissenschaft und Praxis (mit George D. McLaughlin und Marian O. Hooker). Übersetzt von Johann Matula. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.

1927. Kolloidchemie der Wasserbindung. Eine kritische und experimentelle Untersuchung der Wasserbindung in Kolloiden und ihrer Beziehungen zu den Problemen der Wasserbindung in Physiologie, Medizin und Technik. Übersetzt von Katharina Popp. Bd. I: Wasserbindung in Ödemen. Bd. II: Wasserbindung bei Nephritis, 1928. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.

1930. The Permanent Palette. First Printing. National Publishing Society, Mountain Lake Park, Maryland.

Second Printing.

1932. Unberechtigte russische Übersetzung von Soaps and Proteins. Their Colloid Chemistry in Theory and Practice (mit George D. McLaughlin und Marian O. Hooker). Übersetzt von M. Markman unter der Redaktion von A. Markman, Moscow.

1933. The Lyophilic Colloids. Their Theory and Practice (mit Marian O. Hooker). Charles C. Thomas, Springfield, Illinois.

1935. Die lyophilen Kolloide. Ihre Theorie und Anwendung (mit Marian O. Hooker). Übersetzt von R. Walter. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.

1937. Christian R. Holmes. Man and Physician. Charles C. Thomas, Springfield, Illinois.

1938. William B. Wherry — Bacteriologist. Charles C. Thomas, Springfield, Illinois.

Übersetzungen, Herausgaben usw.

1903. Physical Chemistry for Physicians and Biologists. From the German of Ernst Cohen. Henry Holt & Company, New York.

1907. Physical Chemistry in the Service of Medicine. From the German of Wolfgang Pauli. John Wiley & Sons, New York.

1915. A Handbook of Colloid-Chemistry. From the German of Wolfgang Ostwald. P. Blakiston's Son & Company, Philadelphia.

1917. An Introduction to Theoretical and Applied Colloid Chemistry (The World of Neglected Dimensions). From the German of Wolfgang Ostwald. John Wiley & Sons, New York.

1919. A Handbook of Colloid Chemistry. Second English Edition. From the German of Wolfgang Ostwald. P. Blakiston's Son & Company, Philadelphia.

1922. An Introduction to Theoretical and Applied Colloid Chemistry (The World of Neglected Dimensions). Second American Edition. From the German (Eighth Edition) of Wolfgang Ostwald, John Wiley & Sons, New York.

1924. C. Lawson Reed. Ebbert and Richardson Company, Cincinnati.

1926. W. Kesley Schoepf. Cincinnati.

1930. Fischerisms. Compiled by Howard Fabing. Medical College Bookstore, University of Cincinnati.

1934. Fragments by Edmund Baehr. A Compilation. Byway Press, Cincinnati.

Gracian's Manual (A Truthtelling Manual and the Art of Worldly Wisdom, being a collection of the aphorisms which appear in the works of Baltasar Gracian). From the Spanish (1653 edition) of Baltasar Gracian. Charles C. Thomas, Springfield, Illinois.

1935. Gracian's Manual, etc. Second Printing.

1937. Gracian's Manual, etc. Third Printing.

Fischerisms. Compiled by Howard Fabing and Ray Marr. Second Edition. Charles C. Thomas, Springfield, Illinois.

Für die Zusammenstellung des Schriftenverzeichnisses sowie für manche anderen wertvollen Hinweise sei Miss Catherine Barrère (Cincinnati) herzlichst gedankt.

Soeben erschien: Mai 1939

DER DISPERSE BAU DER FESTEN SYSTEME

Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme

von

Prof. Dr. D. Balarew

Direktor des Instituts für anorganische Chemie
der Universität Sofia

Mit einer Einführung von
Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig

VI, 240 Seiten, mit 45 Abbildungen
Preis RM 10.–, in Leinen geb. RM 11.50

(Sonderausgabe aus „Kolloid-Beihefte," Band 50)

Die Lauesche Entdeckung brachte durch ihre überraschenden Leistungen den Glauben an den idealen Kristall mit sich, und noch heute versucht man, alle dagegen sprechenden Erscheinungen durch „Baufehler" und dergleichen zu erklären.

Das vorliegende Buch von Prof. Dr. D. Balarew erbringt an Hand eines umfangreichen Versuchsmaterials und zahlreicher Literaturhinweise den Beweis für den dispersen Bau aller Kristallsysteme. Der Verfasser weist sogar darauf hin, daß der disperse Bau aller realfesten Systeme thermodynamische Gründe hat und daher eine notwendige Erscheinung ist.

Diese gänzlich neue Anschauung muß selbstverständlich auch für alle Gebiete, die mit kristallisierten Körpern zu tun haben, neue Konsequenzen mit sich bringen und zu Forschungen, die auf neuen, der Wirklichkeit näheren Anschauungen aufgebaut sind, Anlaß geben.

Anderseits wird den Kolloidchemikern die Aufgabe gestellt ihre Methoden auf diese Realkristallprobleme anzuwenden und auf diese Weise den Analytikern, Herstellern von analytischen Präparaten usw. wertvolles Material zu liefern, auf Grund dessen diese dann ihre Probleme unter Berücksichtigung der neuesten Forschungsergebnisse entwickeln können.

In den Fachkreisen wird diese Veröffentlichung ohne Zweifel großem Interesse begegnen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung!

AUS DEM INHALT

Einführung von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig.

Allgemeiner Teil:

I. Einleitung:

A. Bau und Habitus der festen Systeme – B. Vorläufige Begriffe und Definitionen – C. Entstehung einer festen Phase – D. Altern der frisch dargestellten Niederschläge – E. Adsorption, innere Adsorption.

II. Die innere Adsorption in Salzkristallsystemen und ihre Begründung.

III. Die Klassifikation der Verunreinigung eines festen Salzsystems auf Grund seines dispersen Baues.

IV. Allgemeine Regeln zur Darstellung möglichst reiner fester Salzsysteme:

A. Die Entwicklung des Problems bis zu den letzten neueren Forschungen – B. Die Theorie des Verwachsungskonglomeratbaues und die Verunreinigung eines festen Systems – C. Allgemeine Regeln zur Darstellung möglichst reiner Salzkristallsysteme.

V. Geschichte der Frage um die Verunreinigung der Salzkristallsysteme.

VI. Die Beziehungen der neuen Theorie der Verunreinigung von realen Salzkristallsystemen als Verwachsungskonglomerate zu den anderen Theorien der Verunreinigung. Ergänzungen.

VII. Bedeutung der Theorie des Verwachsungskonglomeratbaues der Salzkristallsysteme für die Wissenschaft und die Praxis.

VIII. Der disperse Bau der anderen Nichtsalzkristallsysteme und deren Verunreinigung.

IX. Der disperse Bau der Realkristallsysteme ist unvermeidlich.

Spezieller Teil:

X. Das Bariumsulfat:

A. Eigenschaften des Bariumsulfates – B. Die Ergebnisse der wichtigsten bisherigen Arbeiten über die Fällung von $BaSO_4$, beleuchtet vom Standpunkt der Theorie der inneren Adsorption – C. Wie ist das Bariumsulfat auszufällen?

XI. Das Magnesiumammoniumphosphat und Magnesiumpyrophosphat.

XII. Metallsulfide.

Allgemeine Zusammenfassung. – Sachregister. – Namenregister.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Alkali-Fibrinat und -Kaseinat als Katalase.

Von Martin H. Fischer und Werner J. Suer (Cincinnati/Ohio, U.S.A.).

Zusammenfassender Bericht über zwei Arbeiten erschienen in Archives of Pathology 27, 815, 824 (1939).

1. Die Reaktion $H_2O_2 = H_2O + O$ wird bekanntlich durch einen fast allgegenwärtigen Gewebeextrakt beschleunigt, dem man den Namen „Katalase" gegeben hat, und der von verschiedenen Forschern (z. B. von R. Willstätter) auf verschiedenen Wegen in besonders konzentrierter Form dargestellt wurde. Dieser Gewebeextrakt ist in minimaler Konzentration wirksam, läßt sich aus den Reaktionsendprodukten wiedergewinnen, bewirkt eine fast unbegrenzte Zersetzung und wird durch Hitze, verschiedene „Gifte" und andere Agenzien zerstört, weshalb man ihn lange Zeit jener Gruppe von Katalysatoren zuordnete, die ihren Ursprung im Protoplasma haben und die man heute als „Fermente" bezeichnet. Die nächsten Abschnitte sollen zeigen, daß einfache Proteine wie das Alkali-Fibrinat des Blutes und das Alkali-Kaseinat der Milch sich unter biologischen Bedingungen in allen wichtigen Eigenschaften wie Katalase verhalten können.

2. Das bei der spontanen Koagulation von Rinderblut sich abscheidende gut mit Wasser gewaschene und getrocknete Fibrin, das das gewöhnliche Handelsprodukt für chemische Zwecke darstellt, zersetzt beim Zusatz zu einer verdünnten Lösung von Wasserstoffperoxyd letzteres nicht. Wie man sagen könnte, ist es ohne Katalasewirksamkeit und „tot". Das Material läßt sich nur schwer wieder in „Lösung" (besser gesagt, in einen mit Wasser mischbaren Hydratationszustand) bringen. In den meisten Säuren oder Alkalien quillt es lediglich[1]). Aber wenn es in konzentrierterKaliumhydroxydlösung (weniger deutlich in Ammoniumhydroxyd) ein oder zwei Tage lang im Eisschrank unter Umrühren gequollen wird, so erhält man einen dicken Schleim von gleichmäßiger Zusammensetzung, der mit mehr Wasser verdünnt und durch ein grobes Filter filtriert werden kann. Das „gelöste" Fibrin kann durch Neutralisation mit Salzsäure wieder gefällt werden. Auf diese Weise „reinigten" wir[2]) (mit großem Verlust infolge von „Verdauung"?) ein Handelsfibrin (das schon den niedrigen Aschengehalt von 0,709 Proz. besaß), um es als Vorrat für die nun zu beschreibenden Versuche zu benutzen.

Die Darstellungsweise für eines der verschiedenen Produkte, die bei den folgenden Untersuchungen verwendet wurden, sei im Nachfolgenden angegeben: 200 g trocknen Fibrins wurden gepulvert und 24 Stunden lang im Eisschrank in 2000 ccm Wasser quellen gelassen, worauf 135 g reinen Kaliumhydroxyds in 1 Liter Wasser gelöst der gelatinösen Mischung zugesetzt wurden. Nach weiterem, 2 Tage währendem Weichen im Eisschrank wurde die erhaltene dickflüssige Masse filtriert. Nun wurde konzentrierte Salzsäure (107,5 ccm) langsam zugesetzt, bis die maximale Fällung von Fibrin erhalten wurde. Die überstehende, gegen Lackmus neutrale Flüssigkeit wurde dekantiert und der Niederschlag zum zweitenmal mit Wasser gewaschen. Nachdem die überstehende Flüssigkeit abermals dekantiert worden war, wurde der Rückstand durch Zusatz des dreifachen Volumens 95proz. Alkohols entwässert. Dieser wurde abfiltriert und der weiße Niederschlag wurde mit mehr Alkohol gewaschen und unter ihm aufbewahrt. So wurden 196 g Niederschlag erhalten, dessen Analyse 41,5 Proz. Trockensubstanz ergab.

Das gesamte Produkt wurde mit trockenem Kaliumhydroxyd (3,46 g) behandelt und das Ganze durch Zusatz von 500 ccm Wasser zu einem handlichen Syrup verdünnt. Die Mischung war gegen Phenolphthalein neutral, bis mehr Wasser zugesetzt wurde; dann wurde sie alkalisch.

Solche leicht reproduzierbaren Proteinprodukte dienten als Ausgangsmaterial, von dem die nachfolgenden Untersuchungen ausgingen. Obgleich sie im wesentlichen reines Kalium-Fibrinat darstellten, enthielten sie trotzdem etwas Chlor (das aus an anderer Stelle[3]) angeführten Gründen auch an die Proteine gebunden ist).

Die quantitative Untersuchung der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch derartige Stoffe unter gleichbleibenden Bedingungen wurde mit Hilfe einer Batterie von Gaswaschflaschen gleicher Form und Größe durchgeführt, die durch ein Entbindungsrohr mit einer pneumatischen Wanne verbunden war, die kalibrierte Behälter zur Aufnahme von Gas enthielt. Mit Hilfe einer solchen Vorrichtung untersuchte z. B. Burge[4]) quantitativ den Katalasegehalt der Gewebe. Eine interessante Parallele zwischen seinen Untersuchungen und den vorliegenden liegt in der Tatsache, daß die von ihm benutzten „Konzentrationen" an Gewebe, Wasserstoffperoxyd und andere Faktoren von derselben Größenordnung sind wie die hier benutzten.

3. Reines (Kalium-)Fibrinat ist ohne katalytische Wirksamkeit. Allein oder mit

[1]) M. H. Fischer und G. Moore, Amer. J. Physiol. **20**, 330 (1907).

[2]) M. H. Fischer und W. J. Suer, Arch. Path. **27**, 811 (1939).

[3]) M. H. Fischer und W. J. Suer, Arch. Path. **20**, 683 (1935).

[4]) W. E. Burge, Amer. J. Physiol. **41**, 153 (1916).

Wasser verdünnt zersetzt es nichts von den 5 ccm 30proz. Wasserstoffperoxyd, die ihm zugesetzt wurden (Rohr 1 in Tabelle I). Eine „Aktivierung" wird erst durch weiteren Zusatz von Alkali bewirkt, wie die Röhren 2, 3 und 4 dartun.

Tabelle I. Ein Versuch, der zeigt, daß reines (Kalium-)Fibrinat ohne katalytische Wirkung ist, bis ihm Alkali zugesetzt wird.

Rohr	Mischung*	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm			
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	5 ccm Fibrinat + 40 ccm Wasser (Kontrolle)	0	0	0	0
2	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,025 n KOH	85	130	150	165
3	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH	100	150	180	200
4	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,1 n KOH	80	135	170	190

* Die Tatsache, daß in allen diesen Mischungen 5 ccm 30 proz. Wasserstoffperoxyds zugegen sind, ist in dieser und den folgenden Tabellen der Kürze halber weggelassen worden.

Tabelle II. Ein Versuch, der zeigt, daß es nicht das zugesetzte Alkali ist, das das Wasserstoffperoxyd zersetzt.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm			
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH	90	140	165	180
2	5 ccm H_2O + 40 ccm 0,05 n KOH	0	2	5	8

Tabelle III.

Derselbe Versuch wie in Tabelle I mit Natriumhydroxyd statt Kaliumhydroxyd wiederholt, um die Abhängigkeit der Gas-(Sauerstoff-)Ausbeute von der Konzentration und der Art des Alkali zu zeigen.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm			
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	5 ccm Fibrinat + 40 ccm Wasser (Kontrolle)	0	0	2	2
2	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n NaOH	90	135	170	190
3	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,1 n NaOH	110	160	195	230
4	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,15 n NaOH	100	150	195	230

Tabelle IV. Die Wirkung einer Konzentrationsabnahme des „Ferments" auf die Gasausbeute.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielte Gasausbeute in ccm		
		30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	10 ccm Fibrinat + 34 ccm H_2O + 1 ccm 2 n KOH . .	330	380	420
2	5 ccm Fibrinat + 39 ccm H_2O + 1 ccm 2 n KOH . . .	200	230	260
3	1 ccm Fibrinat + 43 ccm H_2O + 1 ccm 2 n KOH . . .	50	60	80

Es ist nicht das zugesetzte Alkali, das das Wasserstoffperoxyd zersetzt. Das wird in Tabelle II demonstriert. Fibrinat selbst verhält sich als „Katalase", während ein äquivalenter Alkalizusatz zu Wasser H_2O_2 nicht zersetzt.

Für eine maximale Sauerstoffausbeute ist eine optimale Alkalikonzentration notwendig. Wie allgemein, so ist auch hier ein genaues p_H erforderlich. Das wird in Tabelle I gezeigt. Auch Tabelle III illustriert diese Tatsache. Hier ist das Kaliumhydroxyd durch Natriumhydroxyd ersetzt worden; es ist eine höhere Konzentration an Natriumhydroxyd nötig, um eine maximale Gasmenge zu liefern. Obgleich die beiden Alkalien gleich „stark" sind, ist das Natrium, zumindest bei niedrigeren Konzentrationen, nicht so wirksam als „Aktivator" des „Ferments" wie Kalium.

Die Sauerstoffausbeute ist der Fi-

brinatkonzentration symbat. Tabelle IV illustriert die Beziehung zwischen der „Fermentkonzentration" und der Stärke seiner Wirksamkeit.

Tabelle V. Katalyse einer „unendlichen" Menge von Substrat durch das Fibrinat; Natriumhydroxyd wurde zum Alkalisieren benutzt.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten bzw. Stunden erzielte Gasausbeute in ccm						
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.	24 Std.
1	5 ccm Fibrinat + 40 ccm H_2O (Kontrolle) . .	0	0	5	18	25	—	100
2	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,1 n NaOH	105	155	190	220	245	—	540
3	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,2 n NaOH	120	190	240	280	310	—	515
4	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,3 n NaOH	120	205	260	300	325	—	480
5	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,4 n NaOH	130	200	248	280	305	—	465
Nach 24 Stunden wurde jede dieser Mischungen mit weiteren 5 ccm 30proz. Wasserstoffperoxyds versetzt. Die Gasausbeuten:								
		0	0	0	0	0	0	—
		45	65	95	120	145	165	—
		60	100	140	170	205	230	—
		65	115	165	195	220	250	—
		120	175	220	255	280	300	—
Nach weiteren 24 Stunden wurden zum drittenmal 5 ccm 30proz. Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Die Gasausbeuten:								
		0	0	0	0	0	0	—
		15	45	65	80	92	105	—
		50	80	110	145	170	195	—
		65	100	135	170	190	220	—
		110	180	230	265	300	320	—

Tabelle VI. Katalyse einer „unendlichen" Menge von Substrat durch das Fibrinat; Ammoniumhydroxyd wurde zum alkalisieren benutzt.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten bzw. Stunden erzielte Gasausbeute in ccm						
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.	24 Std.
1	5 ccm Fibrinat + 40 ccm H_2O (Kontrolle) . .	0	5	10	20	25	30	—
2	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,1 n NH_4OH . . .	65	100	115	130	145	160	—
3	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,2 n NH_4OH . . .	70	90	115	135	150	165	—
4	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,3 n NH_4OH . . .	80	120	140	170	180	195	—
5	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,4 n NH_4OH . . .	90	140	160	190	205	225	—
Nach Verlauf von 24 Stunden wurden nochmals 5 ccm 30proz. H_2O_2 den vorerwähnten Mischungen zugefügt:								
		0	0	0	0	0	0	18
		2	7	13	20	25	30	360
		4	10	25	35	45	50	280
		8	25	40	55	68	80	500
		15	40	60	75	90	105	520
Nach Verlauf von 48 Stunden wurde ein dritter solcher Zusatz vorgenommen:								
		0	0	0	0	0	0	—
		0	4	10	20	25	30	—
		2	18	25	40	50	60	—
		15	30	40	55	70	80	—
		10	30	50	65	80	98	—

Das alkalisierte Fibrinat katalysiert eine „unendliche" Menge Substrat. Die Tabellen V und VI zeigen, wie die gleiche Fibrinatmischung (mit Natriumhydroxyd als Alkalisierungsmittel in der ersteren und Ammoniumhydroxyd in der zweiten) an aufeinanderfolgenden Tagen dieselbe Zersetzung von Wasserstoffperoxyd wiederholt. Bei Betrachtung der Tabelle ist hervorzuheben: In der absoluten Zersetzungsgeschwindigkeit ist die Reihenfolge der aktiven positiven „Ionen" $K > Na > NH_4$; die Reaktionsgemische werden auch „schwächer", d. h. es wird am zweiten und dritten Versuchstag weniger Sauerstoff pro Zeiteinheit in Freiheit gesetzt als am ersten.

Salze hemmen die Aktivität des alkalisierten Fibrinats je nach Konzentration und Art in wechselndem Maße. Die Wirkung wachsender Konzentrationen eines Salzes, das mit keinem Bestandteil des Fermentgemisches chemisch reagieren kann, ist in Tabelle VII dargestellt. Ein Salzzusatz „konserviert" offensichtlich die „Katalase"-Mischung.

Schwerere Metalle sind spezifisch „giftig". Die Wirkung von Barium ist in Tabelle VIII wiedergegeben; dabei waren die Fibrinatmischungen dieselben wie die in Tabelle IV, jedoch mit einem Bariumchloridzusatz, der nicht ganz äquivalent war dem in jeder Mischung vorhandenen 1 ccm 2 n Kaliumhydroxydlösung. Irgendein visuelles Anzeichen für eine Fällung des Bariums als Hydroxyd war nicht festzustellen.

Tabelle IX illustriert die Wirkung des Zusatzes von chemischen Äquivalenten einer Reihe von Chloriden auf die aktive Fibrinat-Alkalimischung. Die beim Kalium kaum bemerkbaren hemmenden Einflüsse werden fast vollständig, sobald Kalzium, Quecksilber, Magnesium und Barium an seine Stelle treten.

Diese Unterschiede in der Wirkung verschiedener basischer Radikale gilt auch für die Säureradikale. Rohr 2 und 3

Tabelle VII.
Hemmung der Aktivität eines alkalisierten Fibrinats durch ein Salz (Kaliumchlorid).

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm			
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH, Kontrollversuch	105	140	175	200
2	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 0,1491 g KCl	90	135	165	185
3	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 0,2982 g KCl	85	120	150	175
4	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 0,5964 g KCl	72	110	140	160

Tabelle VIII. Die stärker „giftige" Wirkung eines Schwermetalls (Bariumchlorid) auf das alkalisierte Fibrinat.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl Min. bzw. Std. erzielte Gasausbeute in ccm			
		30 Min.	45 Min.	60 Min.	16 Std.
1	10 ccm Fibrinat + 34 ccm H_2O + 1 ccm 2 n KOH + 0,208 g $BaCl_2$, 2 H_2O	10	17	20	220
2	5 ccm Fibrinat + 39 ccm H_2O + 1 ccm 2 n KOH + 0,208 g $BaCl_2$, 2 H_2O	5	8	10	160
3	1 ccm Fibrinat + 44 ccm H_2O + 1 ccm 2 n KOH + 0,208 g $BaCl_2$, 2 H_2O	0	0	0	50

Tabelle IX. Die zunehmend hemmende Wirkung chemischer Äquivalente einer Reihe von Chloriden, die der Fibrinat-Alkali-Mischung zugesetzt wurden.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl Min. bzw. Std. erzielte Gasausbeute in ccm			
		30 Min.	45 Min.	60 Min.	16 Std.
1	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH (Kontrollversuch)	80	100	120	400
2	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 0,1492 g KCl	80	100	115	390
3	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 0,111 g $CaCl_2$	5	7	8	70
4	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 0,270 g $HgCl_2$	0	0	2	50
5	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 0,095 g $MgCl_2$	0	0	0	10
6	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 0,244 g $BaCl_2$, 2 H_2O	0	0	0	—

Tabelle X. Die verschiedenen Wirkungen einer Reihe von Säureradikalen, die der Fibrinat-Alkali-Mischung zugesetzt wurden.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm					
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH (Kontrollversuch) . . .	85	125	150	170	185	200
2	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 1 ccm 2 n KCl. . . .	90	125	155	175	190	205
3	5 ccm Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 1 ccm 2 n K_2SO_4 . .	60	90	110	130	140	160
1	5 ccm K-Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH (Kontrollversuch)	65	95	120	140	160	170
2	5 ccm K-Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 1 ccm 2 n KNO_3. . .	50	90	110	130	145	160
3	5 ccm K-Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 1 ccm 2 n $KClO_3$ . .	60	90	112	130	145	155
4	5 ccm K-Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 1 ccm 2 n K_2S . . .	20	20	30	35	40	50
5	5 ccm K-Fibrinat + 40 ccm 0,05 n KOH + 1 ccm 2 n Phenol . .	150	220	295	350	400	430

in Tabelle X zeigen, wie Kaliumchlorid weniger wirksam ist als Kaliumsulfat. Unter den übrigen Röhren ist die stark hemmende Wirkung von Kaliumsulfid besonders hervorzuheben. Phenol anderseits verdoppelt fast die Geschwindigkeit der Gasentwicklung.

Um den Umfang der vorliegenden Tabellen nicht weiter zu vergrößern, sei lediglich festgestellt, daß der Zusatz der verschiedenen Kaliumsalze der Fettsäurereihe zu derartigen Mischungen bei den niedrigsten Gliedern (Formiat bis Kapronat) eine Hemmung hervorruft, wie sie gewöhnlich bei Natriumchlorid beobachtet wird. Vom Kaprinat ab jedoch wird die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds gefördert [nach unserer Meinung infolge der Tatsache, daß etwa beim Kaprylat diese Salze bei den hier verwendeten Konzentrationen an Wasser aus den wässerigen Lösungen in die hydratisierten Seifen selbst übergehen, und dann sich in demselben physikochemischen Zustand befinden wie das Protein-Ferment][5]).

4. Die Verfasser glauben, daß die eben mitgeteilten Untersuchungen zeigen, daß ein Protein, das Fibrin des Blutes, bei geeigneter Behandlung mit Alkali in ein System umgewandelt wird, das sich fast in jeder Hinsicht wie die zum Studium der Katalase hergestellten Gewebeextrakte verhält. Selbst inaktiv, beschleunigt Fibrin die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd, sobald es in geeigneter Weise alkalisiert worden ist. Nach der Terminologie der Fermente: ein Proferment wird in ein Ferment umgewandelt. Das Material ist annähernd in derselben niedrigen Konzentration aktiv, in der die anerkannte Katalase aktiv ist, und zeigt ein optimales p_H. Säuren hemmen oder vernichten die zersetzende Wirkung des Fibrinats entsprechend ihrer Konzentration und Art, ebenso wie sie es bei den normalen Katalase-Extrakten tun[6]). Das gleiche Fibrinatsystem bewirkt eine „unbegrenzte" chemische Umsetzung und entspricht darin jedem anderen biochemischen „Ferment". Alle Salze setzen diese Aktivität herab, und wo bestimmte Wirkungen durch bestimmte Salze beobachtet wurden, ist der Parallelismus mit den Katalaseuntersuchungen wiederum auffällig. Selbst wenn auf diesem ganzen Gebiet große Unterschiede in den Einzelergebnissen verschiedener Autoren auftreten (die ohne Zweifel auf den Unterschied ihrer Ausgangsmaterialien und der Art ihrer Präparierung zurückzuführen sind), so stimmen sie doch im wesentlichen überein. So erweist sich z. B. an dem einen Ende einer langen Reihe von Salzen, die verschiedene basische Radikale enthalten, das Ammonium immer als zerstörend. Die Leichtmetallsalze erweisen sich als am wenigsten „giftig"; ihnen folgen als stärker wirksam die alkalischen Erden[7]) und die schwereren Metalle[8]). Eine ähnliche Übereinstimmung in der Wirkung auf Katalase und auf unser Fibrinat

[5]) M. H. Fischer, Soaps and Proteins: Their Colloid Chemistry in Theory and Practice (New York 1921), S. 21.

[6]) H. Euler, Beitr. chem. Phys. u. Path. **7**, 1 (1905); G. Senter, Z. physiol. Chem. **44**, 257 (1903).

[7]) A. Faitelowitz, Zur Kenntnis der Milchkatalyse des H_2O_2, Dissert. (Heidelberg 1904; im Original nicht verfügbar).

[8]) H. Euler, Ark. Kemi **2**, 222 (1907); W. Farre, Biochem. Z. **33**, 32 (1911).

besteht für die Säureradikale — die Halogene wirken am wenigsten hemmend, verschiedene „schwache" organische Säuren nehmen ein mittleres Gebiet ein, und die Sauerstoffsäuren erweisen sich im allgemeinen als am deutlichsten „giftig"[9]).

Die Autoren nehmen an, daß die beschriebenen Änderungen in der Aktivität, mit der ein Protein Wasserstoffperoxyd zersetzt, von Änderungen in seinem kolloidchemischen Zustand, wie sie durch Änderungen in der Umgebung (Temperatur, Azidität oder Alkalität, Salzgehalt usw.) hervorgerufen werden, begleitet sind. Das Protein darf nicht zu löslich in Wasser gemacht werden (wie nach der Behandlung mit Ammoniak), es darf aber auch nicht zu wenig hydratisiert sein (wie nach der Behandlung mit einem Schwermetall). Die größte Aktivität scheint mit einem maximalen Hydratationsgrad verknüpft zu sein, nicht aber mit einem maximalen Dispersionsgrad (denn in „molekularer Lösung" wird das Protein wieder inaktiv). Diese Feststellung deckt sich im wesentlichen mit der von A. Fodor[10]) vertretenen Ansicht von dem physikalischen Zustand aller Fermente. Aber vorliegende Ergebnisse liefern weiterhin einen Beitrag zu einer schon seit langem diskutierten Frage. Ausgehend von dem beobachteten biochemischen Verhalten hat die Mehrzahl gefolgert, daß die meisten Fermente Proteine sein müssen. Waentig und Gierisch[11]) forderten dies speziell für Katalase. Die Autoren stimmen dem zu. Als solche werden sie dann vertraute Teile der lebenden Materie, mit anderen Worten jener hydratisierten Masse, die als Protoplasma bekannt ist.

5. Im folgenden wird gezeigt, wie auch ein

Tabelle XI.

Ein Versuch, der zeigt, daß Kaseinat lediglich durch Alkalisieren katalytische Wirksamkeit erhält.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm					
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm H_2O (Kontrollversuch)	0	0	0	0	0	0
2	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,057 n NaOH	55	90	120	150	170	195
3	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,114 n NaOH	73	135	185	230	270	300
4	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,171 n NaOH	100	170	227	275	315	350
5	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,228 n NaOH	120	210	270	320	360	390

Kontrollversuche zeigten, daß die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds nicht bloß durch den Alkalizusatz bewirkt wurde. Reines Alkali in der in Mischung 2 dargestellten Konzentration ergab die folgenden Gasmengen:

2	3	15	20	25	30

Tabelle XII. Ein Versuch, der die Beziehung zwischen der Alkalikonzentration und der katalytischen Wirksamkeit der Kaseinat-Alkali-Mischung zeigt.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten bzw. Stunden erzielten Gasausbeuten in ccm						
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.	24 Std.
1	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm H_2O (Kontr.)	0	0	0	0	0	0	0
2	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,114 n NaOH	25	90	120	150	180	200	510
3	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,228 n NaOH	42	150	210	255	290	325	510
4	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,342 n NaOH	100	180	240	275	310	335	520
5	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,456 n NaOH	125	190	235	265	285	300	500

[9]) Bezüglich einer Zusammenfassung der umfangreichen und hauptsächlich skandinavischen Literatur siehe C. Oppenheimer, Die Fermente, 5. Aufl. (Leipzig 1926), Bd. 2, 1841.

[10]) A. Fodor, Das Fermentproblem (Dresden und Leipzig 1922), 172.

[11]) Waentig und Gierisch, Fermentforschg. **1**, 165 (1916).

anderes Globulin, das Kasein der Milch, sich in gleicher Weise verhält. Der Arbeitsansatz war wie in den früheren Untersuchungen.

Als Ausgangsmaterial wurden 12,5 g Kasein (Harris) über Nacht in 15 ccm Wasser eingeweicht und dann 10 ccm n Natriumhydroxydlösung zugesetzt. Das Produkt stellte eine dicke Paste dar. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 150 ccm enthielt es im Einheitsvolumen eine etwa halb so große Proteinmenge wie das Einheitsvolumen des „Standard"-Syrups von Fibrin, der bei den vorerwähnten Untersuchungen verwendet wurde.

Natriumkaseinat allein zersetzt kein Wasserstoffperoxyd. Tabelle XI (S. 18) illustriert diese Tatsache ebenso wie die „Aktivierung" des Kaseinats zu „Katalase" durch den Zusatz von Alkali.

Tabelle XII erweist ein „optimales p_H" für die Wirksamkeit des „Fermentes". Es liegt bei einer niedrigeren Alkalikonzentration, als es

Tabelle XIII. Ein Versuch, der die Beziehung zwischen der Kaseinatkonzentration und der katalytischen Wirksamkeit der Kaseinat-Alkali-Mischung zeigt.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm					
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	20 ccm Na-Kaseinat + 25 ccm 0,08 n KOH	35	65	95	120	150	170
2	15 ccm Na-Kaseinat + 30 ccm 0,067 n KOH.	30	60	85	105	130	150
3	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH.	30	50	70	95	115	130
4	5 ccm Na-Kaseinat + 40 ccm 0,05 n KOH	30	50	70	85	100	112
5	2,5 ccm Na-Kaseinat + 42,5 ccm 0,047 n KOH.	25	40	60	70	90	100

Tabelle XIV. Ein Versuch, der die verschiedenen Grade der katalytischen Wirksamkeit zeigt, wenn das Kaseinat mit verschiedenen Alkalien alkalisiert wird.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm					
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm H_2O (Kontrollversuch) . . .	0	0	0	0	0	0
2	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,04 n NH_4OH	6	25	40	55	65	75
3	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,04 n NaOH	12	35	52	65	80	100
4	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,04 n KOH	20	45	60	80	90	110
5	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,04 n $Ca(OH)_2$	0	0	0	0	0	0
6	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,04 n $Ba(OH)_2$	0	0	0	0	0	0

Tabelle XV. Ein Versuch, der die zunehmend hemmende Wirkung auf die katalytische Wirksamkeit beim Zusatz wachsender Mengen von Neutralsalz zeigt.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm						
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.	105 Min.
1	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH (Kontrollvers.)	10	35	55	70	90	100	115
2	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,1442 g KCl	10	25	45	60	80	90	100
3	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,2884 g KCl	10	25	40	55	70	82	95
4	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,4326 g KCl	4	20	35	50	60	75	85
5	10 ccm Na-Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,5768 g KCl	2	10	30	40	50	60	70

die in Mischung 5 ist. Die Beziehung zwischen der Konzentration des „Fermentes" und dem Grade der Aktivität veranschaulicht Tabelle XIII.

Ein weiterer Beweis dafür, daß die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds mehr ist als lediglich eine Wirkung von Kaseinat-Konzentration und p_H oder „Alkalität", wird in Tabelle XIV geliefert. Hier wurden äquivalente Konzentrationen verschiedener Alkalien angewandt. Offensichtlich ist Ammoniumhydroxyd weniger wirksam als Kalium- oder Natriumhydroxyd; anderseits stehen diese drei alle weit über den Hydroxyden von Kalzium und Barium, die sich sogar als stark hemmend erweisen.

Wie ein Zusatz von wachsenden Neutralsalzmengen (Kaliumchlorid) zu einer aktiven Kaseinatmischung von konstanter Zusammensetzung deren Fähigkeit, Wasserstoffperoxyd zu zersetzen, vermindert, ist aus Tabelle XV ersichtlich.

Die Wirkungen verschiedener Säureradikale bei Konstanz der übrigen Mischungsbestandteile werden in Tabelle XVI gezeigt.

Tabelle XVI. Verschiedene Wirkungen auf die katalytische Wirksamkeit von alkalisiertem Kaseinat beim Zusatz von verschiedenen Säureradikalen.

Rohr	Mischung	Die in einer bestimmten Anzahl von Minuten erzielten Gasausbeuten in ccm					
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH (Kontrollversuch) . . .		45	70	87	105	120
2	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,0194 g KSCN . . .	22 32	60	80	100	115	130
3	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,0244 g $KClO_3$ . . .	22	40	60	80	100	112
4	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,0202 g KNO_3 . . .	22	40	60	78	100	112
5	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,013 g KCN	10	25	42	57	70	85
1	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH (Kontrollversuch) . . .	35	75	95	120	135	155
2	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,0332 g KJ	105	190	255	305	345	375
3	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,012 KH_2AsO_4 . . .	40	70	100	120	120	160
4	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,0196 g $KC_2H_3O_2$ . .	35	70	90	110	135	155
5	10 ccm Kaseinat + 35 ccm 0,057 n KOH + 0,0162 g KCNO . . .	35	60	80	90	118	130

Weiterhin wird festgestellt, daß die hemmende Wirksamkeit verschiedener Säure- oder basischer Radikale derselben Reihenfolge folgt, die beim Beispiel des als Katalase fungierenden Fibrins gefunden wurde. Zum Beispiel ergaben 5 Mischungen, die verschiedene Mengen Natriumkaseinat (von 20 ccm bis Null) bei konstanten Mengen von Kaliumhydroxyd und Bariumchlorid enthielten, überhaupt keine Gasentwicklung. Dasselbe erwies sich bei Kalziumchlorid. Eine Ausnahme wurde bei Gegenwart von Quecksilber festgestellt: Das Quecksilber(2)chlorid vergrößerte die zersetzende Wirkung des Kaseins auf das Wasserstoffperoxyd.

Aus der Dienststelle für Virusforschung der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft und dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.

Die Sichtbarmachung der Adsorption von Metallkolloiden an Eiweißkörper.

I. Die Reaktion kolloides Gold — Tabakmosaikvirus.

Von G. A. Kausche und H. Ruska (Berlin). (Eingegangen am 25. Aug. 1939)

1. Fragestellung.

In zwei früheren Mitteilungen [Kausche, 1938 und 1939 (7, 8)] ist berichtet worden, daß es prinzipiell möglich ist, die in der Medizin zu differentialdiagnostischen Zwecken bei meningitischen und luetischen Affektionen angewandte Langesche Goldsolreaktion (Lange, 1912) zum Nachweis und zur Kennzeichnung von verschiedenen phytopathogenen Virusproteinen zu verwenden. Es gelingt, mit der Goldsolreaktion bei viruskranken Kartoffel- und Tabakpflanzen spezifisch mit dem Gold reagierende Eiweißkörper nachzuweisen, die in den Preßsäften gesunder Pflanzen fehlen. Da der Verlauf der Goldsolreaktion von niedermolekularen Eiweißkörpern und hochpolymeren Nichteiweißstoffen spezifisch beeinflußt wird, ist die Reaktion zur Kontrolle der Reindarstellung der Virusproteine geeignet. Weiterhin zeigte sich, daß das X-Virus der Kartoffel und das Tabakmosaikvirus (TM-Virus) unterschiedlich mit dem kolloiden Gold reagieren. Bei dem ersteren tritt bei neutraler Reaktion in bestimmten Konzentrationsbereichen einer Virusverdünnungsreihe eine voluminöse, sedimentierende Rotflockung auf, die beim TM-Virus fehlt. Hier kommt es in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen Virus—Gold nur zu einer nicht oder doch nur schwer sedimentierenden Blauflockung. Eine ausreichende Erklärung konnte hierfür seinerzeit noch nicht gegeben werden. Es wurde indessen vermutet, daß es sich um eine Elektrolyt—Goldreaktion handelt, an der das TM-Virus wahrscheinlich nicht beteiligt sei. Dafür sprach die Tatsache, daß die primären rotfärbenden Goldteilchen zu blaufärbenden Sekundärteilchen aggregiert waren und daß sich Gold und Virus durch Zentrifugieren trennen ließen.

Im Verfolg dieser Arbeiten wurde festgestellt, daß der Verlauf der Goldsolreaktion beim TM-Virus wesentlich von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration des Suspensionsmittels beeinflußt wird[1]). Die beim X-Virus bei neutraler Reaktion auftretende Rotflockung entsteht beim TM-Virus, wenn man die Reaktion im stark sauren Bereich ablaufen läßt. Die Rotflockung ist bei beiden Viren durch Alkalisieren mit NaOH wieder auflösbar. Jedoch verhalten sich hier die beiden Proteine verschieden; während beim TM-Virus die Auflösung schon bei p_H 4,5 beendet ist, gelingt sie beim X-Virus erst bei p_H 10,5.

Diesen Reaktionen müssen Adsorptionsvorgänge von kolloidem Gold an die Proteinmoleküle zugrunde liegen, deren Prinzip an niedermolekularen Eiweißkörpern von Zsigmondy [1927 (20)], Joel [1925 (6)], Zsigmondy und Thiessen [1925 (19)] und Pauli [1912—1932 (11, 12, 13)] studiert worden ist. Für die Goldsol—Virusproteinreaktion hat der eine von uns [Kausche, 1939 (8)] im gleichen Sinne eine Deutung versucht. Danach müßten sich bei der Rotflockung die primären roten Goldteilchen in Abständen voneinander adsorptiv an die Oberfläche der stäbchenförmig zu denkenden Virusproteinmoleküle binden und mit diesen zusammen sedimentieren. Bei der Blauflockung aggregieren die ursprünglich rotfärbenden Einzelteilchen unter Einfluß des NaCl zu blaufärbenden Sekundärteilchen ohne mit dem Virus zu reagieren. Der Reaktionsmechanismus der Gold—Eiweißadsorption ist also in elektrochemischen Vorgängen an den Oberflächen der beiden Reaktionspartner zu suchen. Pauli (1932) hat nachgewiesen, daß die Zerteilungsstabilität des kolloiden Goldes in Wasser von dem Bestehen einer elektrischen Teilchenladung abhängt. Die elektrolytische Dissoziation und die Lösungsstabilität des Goldes werden durch ionogene Komplexe bedingt, die an der Oberfläche um den neutralen Goldkern liegen. Wenn also bei der Rotflockung des X-Virus das kolloide Gold ohne weiteres adsorptiv an das Proteinmolekül gebunden wird, ohne daß es zu einer Teilchenaggregation kommt, besagt das, daß die Um- oder Entladung der Oberflächenkomplexe am X-Virusmolekül leichter und schneller vor sich geht als beim TM-Virus, bei dem sie erst durch Schaffung höherer Aziditäten im Suspensionsmittel bewirkt werden kann. Die unterschiedliche Lösung dieser Adsorptionen durch Alkalisieren zeigt, daß die Um- oder Aufladung beim X-Virus langsamer erfolgt als beim TM-Virus. Die beiden Viren verhalten sich also hinsichtlich ihrer Reaktion auf das

[1]) Im einzelnen wird über die Ergebnisse dieser Untersuchungen an anderer Stelle berichtet werden.

kolloide Gold verschieden. Der Reaktionsmechanismus ist bei beiden Proteinen aber prinzipiell gleich.

Joel (1925) hat versucht, diese Vorgänge bei Versuchen mit Gold—Gelatinegemischen visuell im Ultramikroskop zu verfolgen. Er fand dabei in der sogenannten „Fällungszone" leuchtend gelb gefärbte Teilchen, die als Gelatine—Goldaggregate gedeutet wurden. Bei der Betrachtung eines der sogenannten „Schutzzone" angehörigen Gemisches von Gold und Gelatine ergab sich, daß ein Teil der Goldteilchen sich unabhängig voneinander in Brown'scher Molekularbewegung befand, ein anderer Teil sich „an größere, an sich unsichtbare Gelatineflocken" angelagert hatte, derart, daß zwar die Beweglichkeit der einzelnen Goldteilchen verschwunden, die Farbe aber noch erhalten war. Aus diesem Verhalten war prinzipiell zu schließen, daß die Teilchen einzeln an die Gelatine adsorbiert waren.

Bei diesen ersten Versuchen, eine kolloidchemische Reaktion visuell zu verfolgen, mußte natürlich der Partner, der außerhalb des Darstellungsvermögens des Ultramikroskopes lag, unsichtbar bleiben, während der andere, nämlich das kolloide Gold, in Erscheinung trat. Der Reaktionsvorgang konnte demnach nur teilweise sichtbar gemacht werden. Zur Klärung der Reaktionsvorgänge der oben geschilderten Art schien uns die elektronenoptische Untersuchung mit dem Übermikroskop [E. Ruska und B. v. Borries, 1934 und 1938 (16, 3)] geeignet, weil die Dimensionen beider Reaktionspartner [Kausche, Pfankuch, H. Ruska, 1939 (10)] innerhalb des Auflösungsvermögens des Siemens-Übermikroskops [B. v. Borries und E. Ruska, 1939 (4, 5)] lagen.

Eine notwendige Voraussetzung zur Sichtbarmachung der Adsorption von kolloiden Goldteilchen an die TM-Proteinmoleküle bestand ferner darin, daß das Reaktionsergebnis im Reagensglas durch die Eigentümlichkeiten der Präparations- und Mikroskopiertechnik der Übermikroskopie nicht verändert werden durfte.

2. Material und Methoden.

Über die Reindarstellung und die physikochemischen Eigenschaften von Tabakmosaik-, Kartoffel-X- und Aukubamosaikvirus haben Pfankuch und Kausche, 1938 und 1939 (14, 15) berichtet. Die aus den Preßsäften viruskranker Pflanzen isolierbaren Proteine sind hochmolekulare Nukleoproteine mit einem Molekulargewicht von mindestens 20 Millionen. Sie gelten nach Untersuchungen von Stanley und Mitarbeitern [1936—1938 (18)], Bawden, Pirie, Bernal und Fankuchen [1936—1937 (1, 2)], Kausche, Wissner und Guggisberg [1939 (9)] als lange, stäbchenförmige Moleküle mit einem Achsenverhältnis b/a von etwa 20:1, das im Übermikroskop direkt zu rund 300:15 mμ ausgemessen werden konnte [Kausche, Pfankuch und H. Ruska, 1939 (10)].

Für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden hochgereinigte, dialysierte Viruslösungen mit einem Proteingehalt von ca. 2 bis 7 mg im ccm Lösungsmittel verwendet. Von diesen Ausgangspräparaten wurden die erforderlichen Verdünnungen gemacht.

Als Goldsol wurde ein käufliches Präparat der Firma Imhausen & Co., Witten/R. verwendet. p_H an der Glaselektrode 6,4—6,6; Teilchengröße im Mittel 30 mμ[2]). Die Goldsole zeichneten sich durch eine bemerkenswerte Gleichmäßigkeit aus. Goldgehalt 66 mg als metallisches Gold im Liter; $4 \cdot 10^{14}$ kolloide Teilchen im Liter; 125 mg Elektrolyt im Liter und kein Schutzkolloid. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde von $\varkappa = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$ Siemens/cm durch Dialysieren gegen reines Wasser auf $\varkappa = 1 - 2 \cdot 10^{-5}$ Siemens/cm gebracht.

Entsprechend der Fragestellung, nämlich die Sichtbarmachung der Reaktion zwischen kolloidem Gold und Virusprotein in ihren verschiedenen Phasen, haben wir den Ansatz der Goldsolreaktion gegenüber dem früheren Verfahren (8) geändert, um durch geeignete Zusätze von Säure oder Alkali auf die erforderlichen Säuregrade einstellen zu können.

Ansatz: 0,45 ccm HCl von n/100 bis n/12800,
0,05 ccm TM-Viruslösung 2 bis 7 mg/ccm,
0,25 ccm 4 Proz. bzw. 10 Proz. NaCl-Lösung oder statt dessen H_2O dopp. dest.
2,50 ccm Goldsol, dialysiert.

Anstatt HCl wurde zum Einstellen der p_H-Werte NaOH von n/10 bis n/1600 bzw. reines Wasser genommen. Die p_H-Werte wurden nach dem Einstellen mit HCl oder NaOH an der Glaselektrode mit einem Röhrenpotentiometer als Nullspannungsinstrument gemessen. Die Ablesung der Reaktion erfolgte zuerst nach 1 Stunde und dann nach 24 Stunden. Im übrigen gilt für die Technik der Goldsolreaktion das bereits bei Kausche [1938 (8)] Gesagte. Die wesentlichsten

[2]) Über die Frage der Erkennbarkeit des Umrißbildes kolloider Teilchen im Übermikroskop in Abhängigkeit von der Teilchengröße und über die Bestimmung der Teilchengrößenhäufigkeit wird von B. v. Borries und G. A. Kausche in Kürze berichtet werden.

Ergebnisse über den Verlauf der Goldsolreaktion beim TM-Virus und die Beziehungen zur H-Ionenkonzentration und zum Salzgehalt sind in Fig. 1 zusammengestellt und dort erläutert.

Über die präparative Technik und das übermikroskopische Untersuchungsverfahren hat H. Ruska [1939 (17)] ausführlich berichtet. Die beschriebene Methode ist in der vorliegenden Arbeit sinngemäß angewendet worden. Aus den zur Untersuchung bestimmten Röhrchen wurde mit einer sterilen Platinöse ein Tropfen des Protein—Goldgemisches auf den als Objektträger dienenden Zaponlackfilm aufgetragen und die überschüssige Menge von der Seite her abgesaugt. Sodann wurden die Präparate im Übermikroskop betrachtet und aufgenommen.

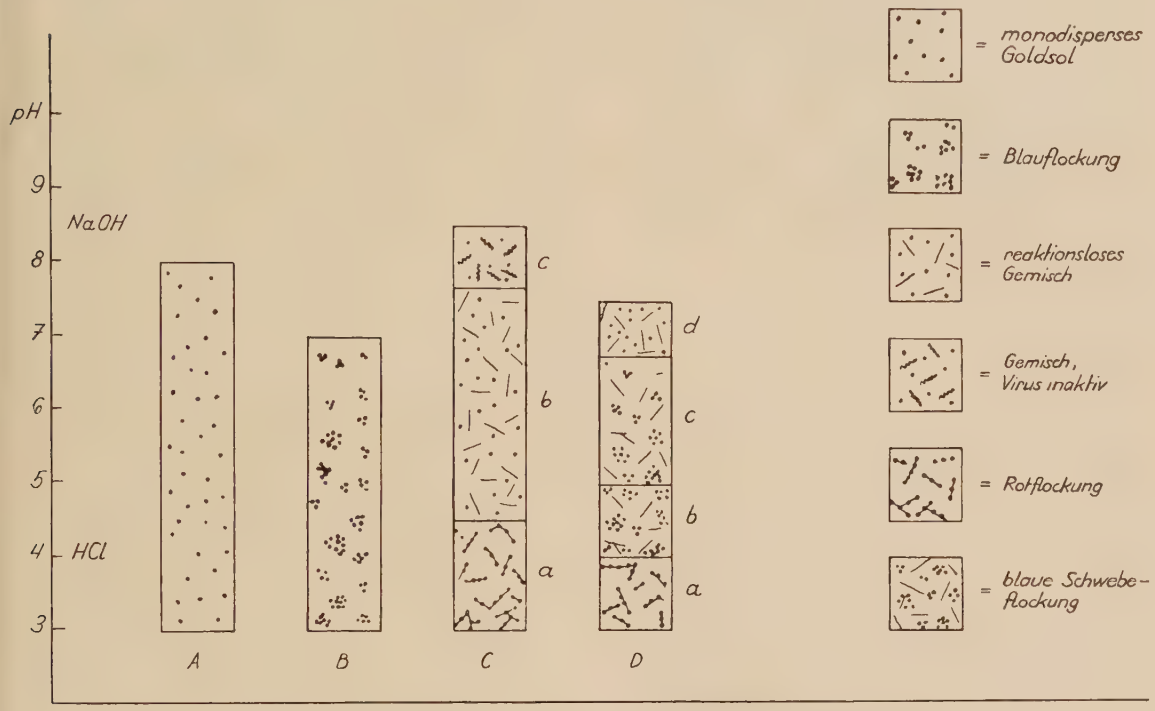


Fig. 1 Schematische Darstellung der Reaktion Goldsol + Tabakmosaikvirusprotein. A = Au + H_2O; B = Au + NaCl; C = Au + TM-Virus; D = Au + NaCl + TM-Virus.

3. Die Versuche.

Reaktionsmäßig gesehen stellen die reinen Goldhydrosole eine ideale Verteilung von gleichmäßig dispergierten und gleichsinnig negativ geladenen Einzelteilchen von kolloidem Gold dar (Fig. 1, A). Fügt man zu einem solchen hochroten Goldsol etwa 4 Proz. NaCl-Lösung hinzu, dann aggregieren die Einzelteilchen unter Farbumschlag nach Blau und sedimentieren schnell ab (Fig. 1, B). Auf Fig. 2 ist das Ergebnis der Blauflockung übermikroskopisch im Maßstab 16000:1 bildlich dargestellt.

Die Fig. 3, 4, 5 zeigen ebenfalls im Maßstab 16000:1 Gold + TM-Protein + H_2O als reaktionsloses Gemisch, dem im Präparat von Fig. 5 noch 10 Proz. NaCl-Lösung zugesetzt war. Das kolloide Gold weist keinerlei Beziehungen zu den stäbchenförmigen Molekülen des TM-Proteins auf (Fig. 1, C, b und Fig. 1, D, d). Die Goldteilchenverklumpungen sind im Gegensatz zu den auf Fig. 2 dargestellten dichtliegenden Aggregaten lockere Aneinanderlagerungen, die sekundär durch den Eintrocknungsprozeß auf der Kollodiumfolie entstanden sind. Wesentlich ist dabei, daß Gold und Protein nicht zueinander in Beziehung treten. Aus den Figuren ergibt sich ohne weiteres, daß eine gegenseitige Fällung der Reaktionspartner nicht eintritt, weil sie nicht miteinander reagieren.

Die sogenannte Rotflockung müßte im Gegensatz hierzu ein Vorgang sein, bei dem die beiden elektronegativ geladenen Partner durch Umladung des einen — in diesem Falle des Virusproteins — miteinander reagieren, und zwar beim TM-Virus nur bei stark saurer Reaktion (Fig. 1, C, a und Fig. 1, D, a). Die Fig. 6 und 7 zeigen elektronenoptisch im Maßstab 16000:1 und 30000:1 wie die Goldteilchen bei der sedimentierenden Rotflockung an die Moleküle des TM-Proteins adsorp-

tiv gebunden sind. Mengenmäßig war in diesen Präparaten Gold im Überschuß vorhanden. Auf Fig. 6 ist deutlich zu sehen, daß die Anzahl der freien, nicht gebundenen Goldteilchen gegenüber den adsorptiv gebundenen völlig zurücktritt. Die große Menge der Goldteilchen ist einzeln in gewissen Abständen oder locker aneinander gelegt, jedenfalls aber nicht klumpenartig (s. Fig. 2) an den Seiten der feinen Stäbchen des Virus angeordnet. Diese Lagerung tritt in Abb. 7 bei stärkerer Vergrößerung deutlich zutage, auch sind auf diesem Bild die endständigen Eiweiß—Goldbindungen gut zu sehen.

Prinzipiell denselben Adsorptionseffekt zeigen die Fig. 8, 9 und 10. Hier ist jedoch die Viruskonzentration wesentlich höher als in den vorhergehenden Präparaten. Die Proteinmoleküle liegen daher nicht mehr einzeln, sondern sind, wie schon in unserer ersten Arbeit gezeigt wurde, teilweise zu Gebilden von übermolekularen Dimensionen aggregiert. Wesentlich ist zunächst, daß das kolloide Gold auch hier an das TM-Virus adsorbiert ist, derart, daß die einzelnen Teilchen in Abständen voneinander oder locker zusammengeschoben an der Oberfläche der Virusfäden gebunden sind. Die eben beschriebene Art der Adsorption, die für die Rotflockungsreaktion charakteristisch ist, kann man auf Fig. 10 besonders eindrucksvoll verfolgen. Mit diesem Adsorptionstyp kommen wir dem Pauli'schen Schema von der alternativen Aggregation von Gold und Eiweiß am nächsten. Das Idealbild dieses Typus ist beim TM-Virusprotein wegen seiner ausgesprochenen Aggregationsneigung in höheren Konzentrationen bildmäßig nur sehr schwer darzustellen.

Von ganz anderer Art ist das Reaktionsbild, wenn man die Reaktionspartner in nur schwach saurem Gebiet etwa bei p_H 6,5 unter Zusatz von 4 bis 10 Proz. NaCl-Lösung aufeinander einwirken läßt. Während in diesem Bereich das Kartoffel-X-Virusprotein mit der Rotflockung reagiert, kommt es beim TM-Virus zu einer schwer sedimentierenden blauen „Schwebeflockung" (Fig. 1, D, b und c). Da sich die Reaktionspartner durch Zentrifugieren trennen ließen, war anzunehmen, daß das Gold unter dem Einfluß des Neutralsalzzusatzes zu blauen Sekundärteilchen aggregieren würde, ohne indessen an das TM-Virus adsorbiert zu werden. Die übermikroskopischen Aufnahmen bestätigten diese Annahme. Wir fanden zwei Reaktionstypen, die wieder durch Konzentrationsunterschiede bedingt sind. In Fig. 11 und 12 sind die Goldteilchen zu starken Haufen verklumpt, zugleich sind aber auch die Virusteilchen linear und lateral aggregiert. Es geht aus den Figuren auch hervor, daß die Partner nicht miteinander in Reaktion getreten sind. Von etwas anderer Art ist der Reaktionsverlauf bei Fig. 13. Bei relativ geringer Viruskonzentration und niedrigem Neutralsalzgehalt liegen hier die Elementareinheiten des Virus einzeln und die Goldteilchen, wenn auch nicht so kompakt wie auf den vorigen Abbildungen, so doch völlig aggregiert und ohne Beziehungen zum Virus.

Es war schon darauf hingewiesen worden, daß die Rotflockungsreaktion durch Alkalisieren des Reaktionsgemisches wieder völlig gelöst werden kann. Bildmäßig war dann zu erwarten, daß die Goldteilchen sich vom Virusprotein lösen und außerdem nicht zu sekundären blaufärbenden Teilchen aggregieren würden (Fig. 1, C, b). Der völlig homogenen, hochroten Goldsol—Virusmischung entspricht die Fig. 14. Die primären Goldteilchen liegen einzeln ohne Bindung an das TM-Virusprotein über das ganze Gesichtsfeld verstreut. Das gegen Alkali sehr empfindliche TM-Virus ist denaturiert (Fig. 1, C, c) und scheint sich dabei in der auf Abb. 14 sichtbaren Form darzustellen.

4. Besprechung der Ergebnisse.

Wenn es somit gelungen ist, von dieser Kolloid-Kolloidreaktion das Reaktionsergebnis unter Sichtbarmachung der beiden Reaktionspartner abzubilden, so erscheint es angebracht, mit der Deutung der Ergebnisse eine Kritik an den Figuren zu verknüpfen.

Dem Haupteinwand, daß die Beobachtungen nicht an Lösungen, sondern an aufgetrockneten Teilchen gemacht wurden und daß es sich bei den dabei sicher eintretenden Konzentrationserhöhungen um Artefakte handeln müsse, können wir mit dem Hinweis begegnen, daß alle Lösungen hinsichtlich der übermikroskopischen Untersuchungstechnik gleich behandelt worden sind. Es wäre dann zu erwarten gewesen, daß sich die einzelnen Präparate mehr oder weniger gleichsinnig in Richtung auf ungeordnete Verklumpungen hin verändert hätten. Das ist nach den Figuren nicht der Fall. Es kommt höchstens zu gelegentlichen zufälligen Auseinanderlagerungen der Teilchen, die aber niemals so hervortreten, daß sie den Reaktionstyp verdecken. Wir können also annehmen, daß wir tatsächlich jeweils typische „in situ" Bilder vor uns haben. Daraus ist zu folgern, daß die Präpariertechnik der Übermikroskopie den schon im Reagensglas eingetretenen Reaktionseffekt nicht verändert hat. Die Tatsache, daß die verschiedenartigen Phasen der Goldsolreaktion der Erwartung entsprechend abgebildet werden

Bild 2. II 1115/39

Fig. 2. Blaufärbende Sekundärteilchenbildung (Goldsol + 10 Proz. NaCl-Lösung ohne Virusprotein) elektronenoptisch 16000:1.

Bild 3. II 1044/39

Bild 4. II 1047/39

Fig. 3, 4 und 5. Reaktionsloses Gemisch von Goldteilchen und Virusprotein (Goldsol + H_2O + Virusprotein) elektronenoptisch 16000:1.

Bild 5. II 1048/39

Fig. 5

Bild 6. II 1007/39

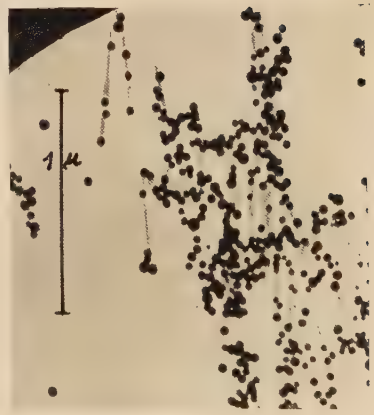


Bild 7. II 1006/39

Fig. 6 und 7. Voluminöse Rotflockung durch Adsorption primärer Goldteilchen an T.M.-Virus (Goldsol + n/500 HCl + T.M.-Virus) elektronenoptisch 16000:1 und 30000:1.

VERLAG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

Bild 8. II 1125/39

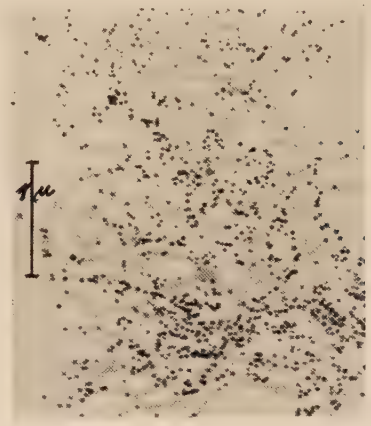


Bild 9. II 1126/39

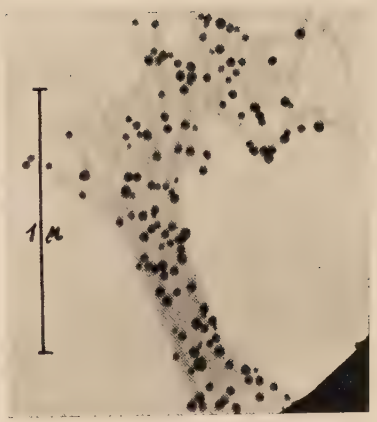


Bild 10. II 1128/39

Fig. 8, 9 und 10. Voluminöse Rotflockung durch Adsorption primärer Goldteilchen an T.M.-Virusaggregate (Goldsol + n/500 HCl + T.M.-Virus stark konzentriert) elektronenoptisch 15000:1 und 35000:1.

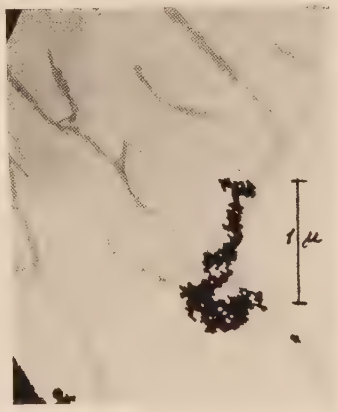


Bild 11. II 1061/39

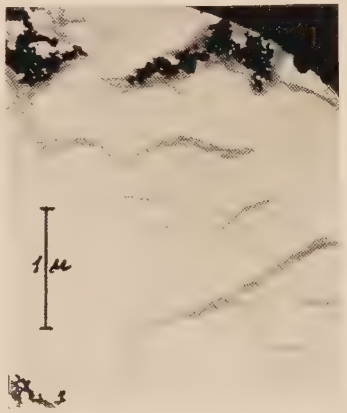


Bild 12. II 1060/39

Fig. 11 und 12. Blaue „Schwebeflockung" des aggregierten Goldes, ohne Beziehung des Goldes zu den Virusaggregaten (Goldsol + 10 Proz. NaCl + T.M.-Virus) elektronenoptisch 16000:1.

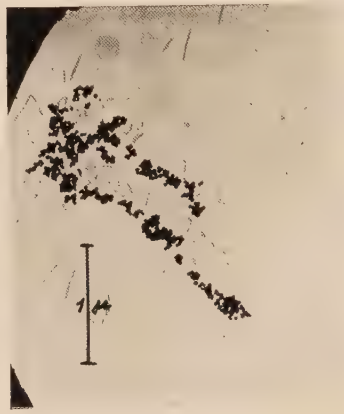


Bild 13. II 1054/39

Fig. 13. Blaue „sedimentierende Schwebeflockung" des aggregierten Goldes, ohne Beziehung des Goldes zu den Virusteilchen (Goldsol + 4 Proz. NaCl + T.M.-Virus) elektronenoptisch 16000:1.

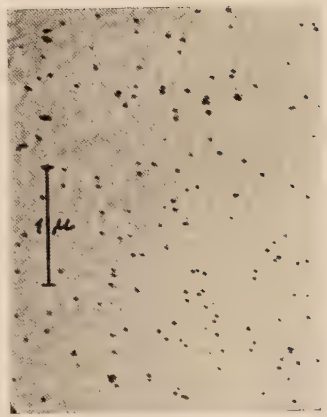


Bild 14. II 1065/39

Fig. 14. Auflösung der Rotflockung durch Alkalisieren. Die Goldteilchen haben keine Beziehung mehr zum Virusportein (Goldsol + n/500 HCl + T.M.-Virus +n/10 NaOH) elektronenoptisch 16000:1.

konnten, läßt den Schluß zu, daß es sich nicht um Zufallserscheinungen handeln kann. Daß die Elementareinheiten, also das kolloide Gold und das Virusprotein, Veränderungen an ihrer Struktur infolge des Auftrocknungsprozesses unterliegen, ist für das Metallkolloid wenig wahrscheinlich und für das Virusprotein unter anderem deshalb abzulehnen, weil sich nach den röntgenographischen Untersuchungen von Bawden, Pirie, Bernal und Fankuchen [1936—1937 (1, 2)] die Struktur der Röntgendiagramme in Feucht- oder Trockengelen nicht wesentlich ändert, wenn auch im Feuchtgel die seitlichen Molekularabstände infolge der Hydratation etwas größer sind.

Die auf den Figuren sichtbaren Virusstäbchen weisen für die kleine Achse 15 mμ, für die lange Achse im Mittel Ausmaße um 300 mμ auf[3]). Beide Werte liegen nach den bisherigen Erfahrungen im Bereich molekularer Dimensionen. Wir halten uns deshalb zu dem Schluß berechtigt, daß es sich bei den hier bildmäßig nachgewiesenen Aggregationsvorgängen für die Rotflockungsreaktion um die Adsorption von monodispersen Goldteilchen mit definierten Ausmaßen an die Virusmoleküle oder deren primäre Längsaggregate handelt. Soweit die Reaktionen mit höherem TM-Virusgehalt durchgeführt wurden, ist das kolloide Gold an die Oberfläche dieser Aggregate adsorbiert. Das Wesen der Erhaltung der hochroten Färbung trotz der völligen Sedimentation des Gemisches besteht darin, daß die einzelnen Goldteilchen getrennt voneinander an die TM-Einheiten gebunden werden. Für den Reaktionsmechanismus ist daraus zu folgern, daß die getrennte Adsorption des Goldes an die Eiweißkörper vielleicht an durch die Umladung besonders prädisponierte Stellen des Moleküls erfolgt, wenngleich aus den Figuren eine regelmäßige Verteilung der Goldteilchen am Virusmolekül nicht hervorgeht. Die beiden Reaktionspartner sind vor der Reaktion gleichsinnig geladen. Nach Hinzufügen von HCl muß je nach dem Ausfall der Reaktion nur das Virusprotein umgeladen oder entladen werden. Das Protein wirkt aber auch dann noch schützend im Sinne einer Aggregationsverhinderung auf das kolloide Gold.

Im schwach sauren Bereich wirkt, wie für das TM-Virus auch aus den Bildern hervorgeht, der Zusatz von NaCl zum Unterschied vom X-Virus der Kartoffel aggregationsfördernd auf das kolloide Gold, ohne daß das Proteinmolekül an der Reaktion beteiligt ist. Die Sedimentationsverhinderung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die relativ hohen Viruskonzentrationen für das Virus ebenfalls aggregationsfördernd sind und durch Fäden bzw. Netzbildung dem Absetzen der Goldaggregate zunächst entgegenwirken. Bei niedrigen Eiweißkonzentrationen sedimentiert die Blauflockung schneller ab.

Die Frage nach den quantitativen Beziehungen zwischen den TM-Virusmolekülen und der Anzahl pro Viruseinheit adsorbierter Goldteilchen kann an Hand des bisher vorliegenden Materials noch nicht entschieden werden. Sie ist aus reaktionskinetischen Gründen wichtig und aus biologischen Erwägungen heraus sehr interessant. Es ist möglich, daß sich verschiedene Virusproteine auch hinsichtlich des quantitativen Goldbindungsvermögens unterschiedlich verhalten.

Zusammenfassung.

1. Da die Moleküle des Tabakmosaik-Virusproteins mit etwa 15 · 300 mμ und die Teilchen des kolloiden Golds mit 25 bis 30 mμ Durchmesser im Bereich des Auflösungsvermögens des Siemens-Übermikroskops liegen, konnte die Reaktion kolloides Gold—Virusprotein untersucht werden.

2. Die nach dem Ausfall der Reagensglasversuche erwarteten Reaktionsformen wurden durch die übermikroskopischen Figuren bestätigt. Als wesentlichstes Ergebnis unserer Untersuchungen sehen wir an, daß die Rotflockungsreaktion im sauren Bereich eine Adsorption von monodispersem kolloidem Gold an die Moleküle des TM-Virusproteins darstellt. Die blaue Schwebeflockung im schwach sauren bzw. neutralen Bereich besteht dagegen in einer mehr oder weniger starken Aggregation der rotfärbenden primären Goldteilchen zu blaufärbenden Sekundäraggregaten ohne Beteiligung des Virusproteins.

3. Es wurden die verschiedenen Phasen der Goldsolreaktion zu den übermikroskopischen Figuren in Beziehung gesetzt und festgestellt, daß das Ergebnis der Reagensglasreaktion durch die Präparations- und Mikroskopiertechnik am Übermikroskop nicht beeinflußt wird.

4. Es liegt hier der erste Fall vor, bei dem zwei Partner einer kolloidchemischen Reaktion in ihren Beziehungen zueinander und das entstehende Reaktionsergebnis bildmäßig dargestellt werden konnten.

[3]) Über neuere Untersuchungen zum Problem der Länge und Längenverteilung der TM-Proteinmoleküle wird von uns gemeinsam mit E. Pfankuch in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

Schriftenverzeichnis.

1. F. C. Bawden, N. W. Pirie, J. B. Bernal and J. Fankuchen, Liquid crystalline substances

from virus infected plants. Nature **138**, 1051 (1936).
2. J. B. Bernal und J. Fankuchen, Structure types of protein crystals from virus infected plants. Nature **139**, 923 (1937).
3. B. v. Borries und E. Ruska, Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskops. Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **17**, 99 (1938).
4. B. v. Borries und E. Ruska, Eigenschaften der übermikroskopischen Abbildung. Naturwissenschaften **27**, 281 (1939).
5. B. v. Borries und E. Ruska, Versuche, Rechnungen und Ergebnisse zur Frage des Auflösungsvermögens beim Übermikroskop. Z. techn. Physik **20**, 225 (1939).
6. E. Joel, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen **2** (Leipzig 1925).
7. G. A. Kausche, Über die Charakterisierung von pflanzlichen Virussolen mit kolloidem Gold. Naturwiss. **26**, 27 (1938).
8. G. A. Kausche, Zur Charakterisierung des Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus mit der Goldsolreaktion. Biol. Zbl. **54**, 194 (1939).
9. G. A. Kausche, H. Guggisberg und A. Wissler, Quantitative Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung von Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus. Naturwiss. **27**, 303 (1939).
10. G. A. Kausche, E. Pfankuch und H. Ruska, Die Sichtbarmachung von pflanzlichem Virus im Übermikroskop. Naturwiss. **27**, 292 (1939).
11. Ogiu und W. Pauli, Zur allgemeinen Chemie der Kolloid-Kolloidreaktionen, III. Proteine und reinstes Gold. Biochem. Z. **250**, 535 (1932).
12. W. Pauli, Die Konstitution des kolloiden Goldes. Naturwiss. **20**, 551, 573 (1932).
13. W. Pauli, Über die Beziehungen der Proteine zu Kolloiden und Elektrolyten. Naturwiss. **20**, 37 (1932).
14. E. Pfankuch und G. A. Kausche, Über Darstellung, Eigenschaften und quantitative Bestimmung von Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus. Biochem. Z. **299**, 334 (1938).
15. E. Pfankuch und G. A. Kausche, Darstellung und Charakterisierung von Aucuba-Mosaik-Virus. Biochem. Z. **1939**.
16. E. Ruska, Über Fortschritte im Bau und in der Leistung des magnetischen Elektronenmikroskopes. Z. Physik **87**, 580 (1934).
18. W. M. Stanley, Virusproteins — a new group of macromolecules. J. physic. Chem. **42**, 55 (1938).
17. H. Ruska, Übermikroskopische Untersuchungstechnik. Naturwiss. **27**, 287 (1939).
19. R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen **1** (Leipzig 1925).
20. R. Zsigmondy, Kolloidchem. **2**, 3 (Leipzig 1937).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Faculté des Sciences, Paris.

Die Viskosität monomolekularer Oberflächenfilme.

Von Maurice Joly.[1])

(Eingegangen am 21. Juli 1939)

1. Einleitung.

Schon in den frühesten Arbeiten über monomolekulare Schichten wurden von den Forschern feste und flüssige Filme unterschieden. Eine bequeme Methode, die Filme daraufhin zu prüfen, besteht darin, daß die Oberfläche mit Talkum überstäubt und die Bewegung der Talkteilchen beobachtet wird, die diese unter dem Einfluß eines Luftstromes ausführen. Ist der Film fest, so bleiben die Teilchen unbeweglich, ist er dagegen flüssig, dann ist eine Beweglichkeit festzustellen, die je nach der Natur der Schicht und nach den Druck- und Temperaturbedingungen schwankt. Diese Beobachtung war für mich der Anlaß zu einer systematischen Untersuchung über die Viskosität der monomolekularen Filme. In dieser Richtung habe ich nach zwei Methoden gearbeitet: Ausfließenlassen des Films durch einen engen Kanal und Dämpfung der Schwingungen eines Ringes, der auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt.

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig). — *Wegen der Zeitläufte ist die Korrektur vorliegender Arbeit nur von der Redaktion gelesen worden. Wo. O.*

2. Die Ausflußmethode.

Teilt man die Wasseroberfläche in einer Küvette in zwei Abteilungen, welche monomolekulare Filme der gleichen Substanz, jedoch in verschiedenen Oberflächenkonzentrationen enthalten, und macht hierauf in die trennende Wand eine Öffnung, dann kann man beobachten, wie ein Teil des Films aus dem Abteil, in welchem die höhere Konzentration herrscht, nach dem anderen fließt, wo der Film die niedere Oberflächenkonzentration besitzt.

a) Beschreibung des Viskosimeters. Um diese Erscheinung quantitativ untersuchen und die Viskosität des Films selbst ableiten zu können, wurde das in Fig. 1 wiedergegebene Oberflächenviskosimeter nach meinen Angaben gebaut. Dieses unterscheidet sich nur wenig von dem in meinen früheren Arbeiten beschriebenen (1, 2). Es setzt sich im wesentlichen zusammen aus einem Rahmen, einem Kanal, zwei Filmdruckmessern und zwei beweglichen Barrieren; das Ganze schwimmt auf der Wasseroberfläche. Der Rahmen besteht aus paraffiniertem Rhodoid („rhodoid paraffiné"), die Kanäle sind jeweils zwei paraffinierte

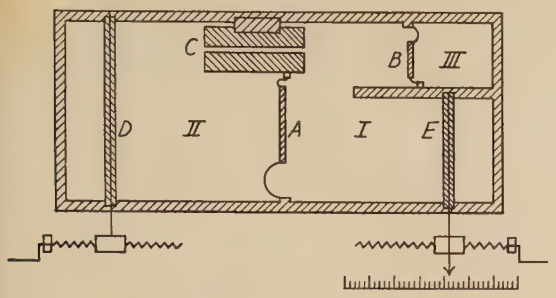


Fig. 1. Oberflächenviskosimeter (Auslaufmethode).

Glimmerblättchen, die durch eine starre Klammer aus Duraluminium verbunden sind. Die Filmdruckmesser sind vom klassischen Typ, mit vertikalem Torsionsfaden (3). Wenn sich nun in den einzelnen Abteilungen I und II die Schichten gebildet haben, dann kann die zwischen den beiden entgegengesetzten Enden des Kanals C herrschende Druckdifferenz Δp an dem Druckmesser A, und am Druckmesser B der Druck p im Abteil I abgelesen werden. In III ist eine reine Oberfläche gegeben, auf die als Nullwert die Filmdrucke bezogen werden. Durch geeignete Verschiebung der wie Kolben wirkenden Barrieren D und E kann p und Δp während der gesamten Dauer einer Messung konstant gehalten werden. Diese Messung besteht in der Bestimmung des ausfließenden Betrages, der ausgedrückt wird durch die in einer Sekunde den Kanal durchströmende Filmfläche. Die Verschiebung der Barriere E während des Ausfließens gestattet, diese Fläche beim Filmdruck p zu berechnen.

b) Gesetzmäßigkeiten des Ausfließens. Die experimentelle Untersuchung (2) ergibt, daß der Ausflußwert Q dem Druckabfall Δp proportional und der Länge L des Kanals umgekehrt proportional ist. Diese Beziehungen, die den beiden ersten Poiseuille'schen Gesetzen entsprechen, ergeben einen reduzierten Wert $q=\frac{QL}{\Delta p}$, der nur noch von der Weite des Kanals und den Eigenschaften des untersuchten Films abhängt. Die Gesetzmäßigkeit, die den reduzierten Wert q mit der Weite D des Kanals verknüpft, ist ziemlich verwickelt. In Fig. 2 sind Beispiele experimentell erhaltener Kurven von q und der mittleren reduzierten Geschwindigkeit $\left(V=\frac{q}{D}\right)$ gegeben. Schon die Form dieser Kurven läßt erkennen, daß für verschiedene Filme die Werte um so mehr voneinander abweichen werden, je enger die Kanäle sind. Während für sehr enge

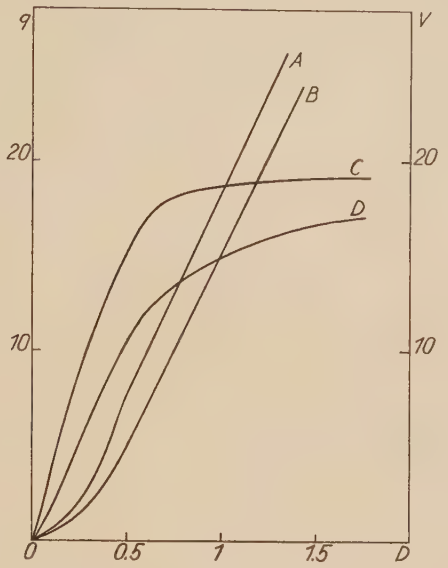


Fig. 2. Experimentell ermittelte Kurven für reduzierten Ausflußwert und reduzierte mittlere Geschwindigkeit.
A. q (D)-Kurve für Tribenzoin auf Wasser. Druck: 2 Dyn bei 17° C.
B. q (D)-Kurve für Stearinsäure auf n/100 HCl. Druck: 5 Dyn bei 17° C.
C. V(D)-Kurve für Tribenzoin.
D. V(D)-Kurve für Stearinsäure.

Kanäle die Eigenviskosität der Schicht die bestimmende Rolle spielt, kann bei weiten Kanälen die innere Reibung des Films vernachlässigt werden gegenüber der Reibung an der tragenden Flüssigkeit und der Wert wird praktisch unabhängig von der Natur des Films.

c) Berechnung der Oberflächenviskosität. Um aus den gemessenen Ausflußwerten die Eigenviskosität des Films abzuleiten, muß zunächst eine Beziehung gefunden werden, die q als Funktion der Weite D des Kanals, der Viskosität μ des Films und der Viskosität λ der tragenden Flüssigkeit ausdrückt (4).

Um die Ausflußgleichungen aufzustellen, sei als Nullpunkt ein beliebiger, in der Achse des Kanals liegender Punkt angenommen. In Richtung des Ausfließens liege die Strecke ox, senkrecht zu den Kanalrändern oy, und oz endlich senkrecht zur freien Oberfläche und nach oben gerichtet. Mit $u\,(x, y, z)$ sei die zur Achse des Kanals parallel gerichtete Komponente der Geschwindigkeit des Punktes $M\,(xyz)$ bezeichnet. Auf ein unendlich kleines Flächenelement des Filmes von der Länge dx und der Breite dy in der Nähe des Punktes $m\,(xyo)$ wirken folgende Kräfte:

Der viskose Widerstand des Films $u\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)_{z=0} dxdy$, die Reibung (ohne Gleiten) auf der Unterlage $\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=0} dxdy$ und die äußere Kraft $\frac{\Delta p}{L} dxdy$. Wenn der Endzustand erreicht ist, ergibt sich die Gleichung:

$$\mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)_{z=0} - \lambda \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=0} + \frac{\Delta p}{L} = 0. \quad [1]$$

Wenn man anderseits die Gleichungen von Navier auf die Unterlage anwendet, erhält man:

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0. \quad [2]$$

Die Lösung muß außerdem den folgenden Grenzbedingungen genügen:

$$\left.\begin{array}{l} u = 0 \text{ für } z = 0 \text{ und } |y| > \frac{D}{2} \\ u = 0 \text{ für } y \text{ und } z = \infty. \end{array}\right\} \quad [3]$$

Bis jetzt hat sich noch keine strenge Lösung für dieses Problem der Hydrodynamik finden lassen, und man ist gezwungen, sich mit Näherungslösungen zufrieden zu geben. Der Ausflußwert ist definiert durch $Q = 2\int_0^{\frac{D}{2}} u_0\, dy$ mit $u_0 = u(y,0)$.

Ist der Film sehr viskos, der Kanal extrem eng und Δp hinreichend gering (bei den Untersuchungen überschreitet Δp selten einige Zehntel Dyn), damit die Ausflußgeschwindigkeiten sehr klein werden, dann kann, nach Harkins und Myers (5, 6) der Einfluß der Unterlage unberücksichtigt gelassen werden. Man gelangt dann zu $q = \frac{D^3}{12\mu}$, einer Formel, die nichts anderes als die Gleichung von Poiseuille für zweidimensionales Ausfließen darstellt. Unglücklicherweise ist diese einfache Formulierung nur dann anwendbar, wenn das Ausfließen extrem langsam vor sich geht und infolgedessen nur sehr schwierig mit hinreichender Genauigkeit zu messen ist; denn es ist ein seltener Fall, wenn ein Film über sehr lange Zeit vollkommen stabil ist.

Harkins und Kirkwood (7—10) konnten eine eindeutige Lösung geben, wenn folgende Bedingungen erfüllt waren:

$$\left.\begin{array}{l} u = 0 \text{ für } |y| = \frac{D}{2} \text{ und } z \leqslant 0 \\ u = 0 \text{ für } z = -\infty \text{ und beliebiges } y. \end{array}\right\} \quad [4]$$

Dies entspricht der Anwendung eines Kanals, der durch zwei parallele Lamellen dargestellt wird, die vertikal bis zu einer Tiefe h in das Innere der Flüssigkeit eintauchen, eine Anordnung, die infolge des größeren Widerstandes der Unterlage weniger empfindlich sein würde als die von uns verwendete. Dervichian und Joly (2, 11, 12) konnten zeigen, daß die erhaltene Formel

$$q = \frac{D^3}{12\mu}\left[1 + \frac{D\lambda}{\pi\mu} \text{ cotang hyp } \frac{\pi h}{D}\right]^{-1}, \quad [5]$$

die für $\frac{h}{D} \gg 1$ zu dem Näherungswert führt,

$$\mu = \frac{D^3}{12q} - \frac{D\lambda}{\pi}, \quad [6]$$

auf die üblicherweise verwendeten Oberflächenviskosimeter schwierig anzuwenden ist.

In neuerer Zeit hat Hermans (13) diese Rechnung aufgegriffen und sie mit den von mir in früheren Arbeiten beobachteten Werten verglichen. Die Formel von Harkins und Kirkwood ergibt größenordnungsmäßig befriedigende Werte. Wenn die Viskosität des Films groß und der Kanal hinreichend eng ist, liefert sie einen Korrekturwert, der dem Gesetz von Poiseuille sich nähert. Hermans hat in gleicher Weise das Problem des Ausfließens für die im Fall (3) angegebenen Bedingungen untersucht; indem er Q und u als Reihen nach λ entwickelte und sich auf die beiden Glieder beschränkte, konnte er die Berechnung vollenden und die Näherungsformel erhalten:

$$q = 0{,}084\frac{D^3}{\mu}\left(1 - 0{,}30\frac{D\lambda}{\mu}\right). \quad [7]$$

Auch hierbei ist die Übereinstimmung nur bei engen Kanälen und hinreichend viskosen Filmen einigermaßen befriedigend.

Eine von Bresler, B. Talmud und D. Talmud (14) durchgeführte Berechnung brachte mich auf den Gedanken, $\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=0}$ gleich $Au_0 + Bu_0^2 + \ldots$ zu setzen. Wenn nur der erste Ausdruck dieser Reihe berücksichtigt wird, läßt sich die Gleichung (1) ohne weiteres integrieren und man erhält:

$$q = \frac{1}{A\lambda}\left[D - 2\sqrt{\frac{\mu}{A\lambda}} \text{ tang hyp} \sqrt{\frac{A\lambda}{\mu}} \cdot \frac{D}{2}\right] \quad [8]$$

Die in diesem Falle gemachte Annahme besteht darin, daß der Geschwindigkeitsgradient in der Nähe der Oberfläche proportional der Geschwindigkeit des Films sein soll, eine Annäherung, die a priori nicht sinnlos ist, da ja Mérigoux (15—18) bewiesen hat, daß zwischen einem Film und einer in Bewegung befindlichen Wasserfläche Reibung ohne Gleiten stattfindet. Die Proportionalität kann aber für einen Kanal von unendlicher Weite als sicher angesehen wer-

den. Formel [8] steht in guter qualitativer Übereinstimmung mit der Form der experimentell erhaltenen Kurven. Um zu quantitativer Übereinstimmung zu gelangen, muß A als Funktion von D angesehen werden. Es wäre sehr interessant, den analytischen Ausdruck für $A(D)$ zu kennen. Mangels dieses habe ich (4) gezeigt, daß man A provisorisch als empirische Funktion betrachten kann. Die Erfahrung lehrt, daß A, genauer gesagt $A\lambda$, unabhängig von μ ist und nur von D abhängt. Durch allmähliche Näherung konnte ich die folgenden Zahlwerte errechnen:

$$D = 0{,}066 \quad 0{,}117 \quad 0{,}265 \quad 0{,}382$$
$$A\lambda = 0{,}225 \quad 0{,}191 \quad 0{,}109 \quad 0{,}083.$$

Daraus ergaben sich leicht durch graphische Näherungslösung aus einer Gleichung der Form tang hyp $a = a\,a$ die Werte für μ.

d) Bemerkung über die Viskosität der Unterlage. Ein heikler Punkt bei der Untersuchung der Bewegung des Films ist die Wahl des Wertes, den man der Viskosität der Unterlage zuerkennen will. Hermans (13) hat gezeigt, daß die näherungsweise Übereinstimmung der Formel von Harkins und Kirkwood mit meinen experimentell erhaltenen Kurven einem Werte von $\lambda = 0{,}011$ für die Viskosität des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur entspricht. Dagegen haben verschiedene Autoren, wie Derjaguin (20, 21) und Klemm (22) ein enormes Ansteigen der Viskosität des Wassers in der unmittelbaren Nachbarschaft einer Grenzfläche vorausgesagt. Verschiedene unveröffentlichte Arbeiten von Guastalla über die Brown'sche Bewegung an der Oberfläche von Wasser scheinen ebenfalls auf eine bemerkenswerte Steigerung der Viskosität in der Nähe der Oberfläche hinzudeuten. Ebenso hat der gleiche Autor bei Untersuchungen über das Ausfließen von Filmen durch sehr weite Kanäle — also unter Bedingungen, wo die innere Reibung des Films praktisch nicht mehr in Erscheinung tritt — ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Berechnungen von Landt und Volmer (23) feststellen können, wenn er für die scheinbare Viskosität des Wassers 0,018 setzte. Im übrigen habe ich selbst zeigen können (4), daß bei sehr leicht löslichen Filmen, wie z. B. bei Ölsäure auf 0,01 n HCl die Anwesenheit des Films die Viskosität der oberen Schichten der Unterlage merklich veränderte. Auch die von Schulman und Teorell (19) berichtete Beobachtung, daß ein bewegter Film eine Wasserschicht mitzieht, deren Dicke unabhängig ist von der Geschwindigkeit, beweist, daß die oberen Wasserschichten durch die Anwesenheit des Films einschneidend verändert werden. Bis jetzt haben mir meine Messungen noch nicht gestattet, den Wert von λ nahe der Wasseroberfläche mit Sicherheit zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wäre die Kenntnis der strengen Lösung des Problems des laminaren oberflächlichen Ausfließens notwendig.

3. Die Oszillationsmethode.

Um eine hinreichende Genauigkeit (2 bis 5 Proz.) bei der Messung von q zu erreichen, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Zunächst muß, um die Empfindlichkeit zu steigern, die Verwendung möglichst enger Kanäle angestrebt werden. Dabei ist die Begrenzung nach unten gegeben durch die Schwierigkeiten der Mündung; das Optimum liegt bei etwa 1 mm Weite. Anderseits muß der ausfließende Betrag groß genug sein, damit Fehler bei der Bestimmung der Verschiebung der Barrieren vermieden werden; man kann aber die Dauer des Ausfließens nicht ins Unendliche verlängern, wenn man sicher sein will, daß während der Messung keine Veränderung des Films auftritt, etwa infolge einer möglichen Instabilität oder durch die Wirkung von Verunreinigungen. Auch Δp kann nicht über ein gewisses Maß gesteigert werden, wenn der Auslaufdruck einen definierten Wert haben soll. Aus diesen Einschränkungen geht hervor, daß es nahezu unmöglich ist, mit Hilfe der Ausflußmethode genaue Messungen durchzuführen, wenn die Oberflächenviskositäten oberhalb 10^{-3} liegen. Ebenso verhindert die Notwendigkeit, Δp entsprechend hoch zu halten, eine Untersuchung der Filmviskositäten unter sehr schwachen Drucken.

a) Anwendung der Coulomb'schen Methode auf Oberflächenfilme. Zur Untersuchung von Filmen bei sehr schwachem Druck und sehr viskoser Filme muß man seine Zuflucht zu einer anderen Methode nehmen. Verschiedene Autoren haben auf monomolekulare Filme die Methode von Coulomb angewandt, die darin besteht, daß die Dämpfung der Schwingungen eines Zylinders oder einer Scheibe gemessen wird, die an einem Torsionsfaden in dem zu untersuchenden Medium aufgehängt ist und so dessen Viskosität zu ermitteln gestattet. Bei der Beobachtung der Oberflächenviskosität wird die Scheibe ersetzt durch einen Ring, der in Luft oszilliert und mit seinem unteren schräg zugeschnittenen Teil ganz leicht in das Wasser taucht, das dem Film als Unterlage dient. Diese Arbeitsweise wurde zuerst von Langmuir, Harkins und Mitarbeitern angewandt (23—25). [Verschiedene Forscher verwenden in gleicher Weise

eine modifizierte Couette'sche Anordnung (26).] Zur Untersuchung von Protein- und Alkoholfilmen habe ich diese Schwingungsmethode wieder aufgenommen und gleichzeitig die Apparatur derart abgeändert, daß die Empfindlichkeit und Genauigkeit eine größtmögliche Steigerung erfuhr.

b) Beschreibung des Viskosimeters. Der von mir benützte Apparat ist in Fig. 3 dargestellt. Der bewegliche Teil *C* ist ein schwimmender Ring, der aus einem engen Kranz aus

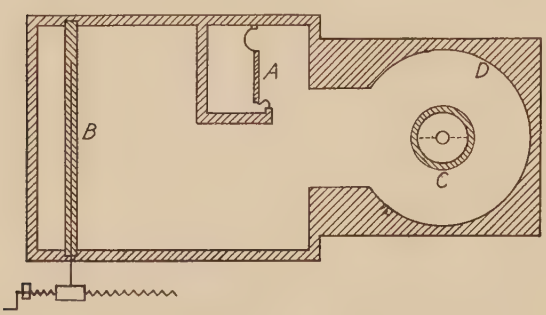


Fig. 3. Oberflächenviskosimeter (Oszillationsmethode).

paraffiniertem Glimmer besteht, den zwei kleine vertikale Aluminiumröhrchen unter sanfter Reibung auf der schwingenden Masse festhalten. Infolge dieser Anordnung kann der Ring den leichten Niveauschwankungen folgen, die durch Verdampfung oder Fegen der Oberflächen im Laufe einer Messungsreihe verursacht werden, so daß die Dämpfung der Unterlage absolut konstant bleibt. (Die Beeinflussung der Dämpfung durch die Luft infolge der geringen vertikalen Bewegung der Führungsröhrchen kann vernachlässigt werden; im übrigen ist bei geeigneter Wahl der Torsionskonstanten, des Trägheitsmoments und der Form der schwimmenden Apparatur die Dämpfung durch die Luft sehr klein im Vergleich mit der durch die Unterlage bewirkten.) Bei der von mir gewöhnlich benützten Versuchsanordnung hat der Glimmerkranz 0,3 cm Breite und 2,95 cm äußeren Radius, das Trägheitsmoment ist 149 und die Torsionskonstante hat den Wert 39,6. Der äußere Ring D, der fest und konzentrisch zu dem vorhergehenden liegt, ist mit einem Rahmen aus paraffiniertem Rhodoid („rhodoid") verbunden, der gleichfalls auf der Wasseroberfläche schwimmt. Dieser Rahmen trägt ein Filmdruckmesser A mit vertikalem Torsionsdraht und einem Druckraum B, wodurch eine fortlaufende Untersuchung der Änderung der Oberflächenviskosität mit der Filmkonzentration ermöglicht wird. Es wurden verschiedene Außenringe verwandt, deren Radien zwischen 3,15 und 10,25 cm schwankten. Hier sei bemerkt, daß es nicht möglich ist, die Empfindlichkeit in der Weise zu steigern, daß man den Abstand zwischen beweglichem und festem Ring unendlich klein macht. Wenn nämlich dieser Zwischenraum zu klein wird, ist der darin herrschende Filmdruck schlecht definiert. Dazu kommt, daß die Bewegung des inneren Ringes schließlich den Film herauswirft und die gemessene Dämpfung auf diese Weise jeden Sinn veriert.

c) Berechnung des Viskositätskoeffizienten. Die Gleichung für ein in viskosem Medium schwingendes Torsionspendel lautet bekanntlich:

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + R\frac{d\theta}{dt} + \Gamma\theta = 0.$$

Darin bedeutet θ den Drehwinkel, I das Trägheitsmoment des schwingenden Gerätes, Γ die Torsionskonstante des Drahtes und R den Koeffizienten der Dämpfung. Das logarithmische Dekrement beträgt also, da $R^2 < 4\Gamma I$ (gedämpfte Sinusschwingungen),

$$\Delta = \frac{2\pi R}{2{,}303\sqrt{4\Gamma I - R^2}}.$$

Wenn nun A den durch das Medium (Luft und tragende Substanz) gegebenen Koeffizienten der Dämpfung ohne Film bezeichnet, dann hat das logarithmische Dekrement für die reine Oberfläche den Wert

$$\Delta_0 = \frac{2\pi A}{2{,}303\cdot\sqrt{4\Gamma I - A^2}}.$$

Die Erfahrung zeigt, daß der Koeffizient A unabhängig von dem Drehwinkel und der Geschwindigkeit ist und daß man es somit durchaus mit gedämpften Sinusschwingungen zu tun hat. Außerdem kann man feststellen, daß, von Meßfehlern abgesehen, A unabhängig ist vom Radius des äußeren Ringes, also auch fast unabhängig von der Verteilung der Geschwindigkeiten im Inneren der tragenden Flüssigkeit. Das führt in erster Näherung zu der Annahme, daß A für einen Film auf der Wasseroberfläche den gleichen Wert besitzt und, Additivität der Dämpfungskoeffizienten vorausgesetzt, zu der Formulierung im allgemeinen Fall führt

$$\Delta = \frac{2\pi(A+M)}{2{,}303\sqrt{4\Gamma I - (A+M)^2}},$$

wobei M den dem Film eigentümlichen Koeffizienten der Dämpfung bedeutet.

Um M zu ermitteln, muß das Moment des viskosen Widerstandes des Films bestimmt werden. Dieses beträgt für einen Filmring vom Radius r:

$$W = 2\pi\mu r^3 \frac{d\omega}{dr}. \qquad [9]$$

Darin stellt μ den Koeffizienten der Oberflächenviskosität und ω die Winkelgeschwindigkeit dar (24, 29). Dieses Moment ist in jedem Augenblick gleich und entgegengesetzt dem resultierenden Moment, das die Bewegung unterhält:

$$\Gamma\theta + A\frac{d\theta}{dt} + I\frac{d^2\theta}{dt^2},$$

ein von r unabhängiges Moment.

W ist somit in jedem Augenblick konstant. Wenn man nach r integriert und berücksichtigt, daß für $r = R_1$ (Radius des schwingenden Ringes) die Beziehung gilt:

$$\left(\omega = \frac{d\theta}{dt}\right),$$

und für $r = R_2$ (Radius des festen Ringes) $\omega = 0$, so ergibt sich

$W = 4\pi\frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}\cdot\mu\frac{d\theta}{dt}$. Daraus $M = 4\pi\frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}\cdot\mu$.

Aus den vorhergehenden Formeln läßt sich ableiten:

$$\mu = \frac{\sqrt{\Gamma I}}{2\pi}\cdot\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1^2\cdot R_2^2}\left[\frac{\Delta}{\sqrt{7{,}4 + \Delta^2}} - \frac{\Delta_0}{\sqrt{7{,}4 + \Delta_0^2}}\right] \qquad [10]$$

Dies stellt die angenäherte Beziehung zwischen dem Koeffizienten der Oberflächenviskosität und den logarithmischen Dekrementen dar. Man darf allerdings nicht vergessen, daß diese Beziehung nicht streng gilt, da ja der Einfluß der Trägheit der Unterlage hier nicht berücksichtigt ist, außerdem A als konstant angesehen und endlich Additivität der Dämpfungskoeffizienten angenommen worden ist.

Es wurden die mit Außenringen von verschiedenen Durchmessern bei möglichst identischen Filmen erhaltenen Resultate verglichen. Der Einfluß der Radien wird bis auf etwa 10 Proz. bestätigt. Das ist der Grad der Genauigkeit, den man bei nach dieser Arbeitsweise durchgeführten Absolutmessungen der Oberflächenviskosität erreichen kann. Dagegen kommt man bei Relativmessungen mit dem beschriebenen Apparat leicht auf 1 Proz. Genauigkeit, was eine Beobachtung der Veränderungen an den Filmen mit großer Genauigkeit ermöglicht. Außerdem wurden die nach der Auslauf- und nach der Schwingungsmethode erhaltenen Resultate für identische Filme verglichen: die Abweichung liegt in der Größenordnung der Meßgenauigkeit der beiden Methoden.

4. Allgemeine Züge der Viskosität von Oberflächenfilmen.

Eine Tatsache, die zuerst ins Auge springt, ist der hohe Zahlenwert der Viskosität monomolekularer Filme, wenn man sie mit der Viskosität vergleicht, die dieselben Stoffe im flüssigen Zustande, aber in Masse, zeigen (4). Tatsächlich weist μ Werte auf, die zwischen 10^{-6} und 1 c.g.s. liegen. Nun ist μ aber kein auf eine Oberfläche von 1 cm² bezogener Viskositätskoeffizient, wie im Falle der dreidimensionalen Flüssigkeiten, sondern ist bezogen auf die Oberfläche eines Rechtecks von 1 cm Basis und einer Höhe, die gleich der mittleren Filmdicke ist. Daraus folgt, daß, zurückgeführt auf drei Dimensionen, die Viskosität η der Filme größenordnungsmäßig zwischen 10 und 10^7 c.g.s. liegt. (Für hinreichend kondensierte Filme, wo der Begriff der Schichtdicke ε einen Sinn hat, gilt $\eta = \frac{\mu}{\varepsilon}$. Setzt man die Dichte d für zwei- wie auch dreidimensionale Gebilde gleich und bezeichnet man mit σ den von einem Molekül eingenommenen Flächenraum, so erhält man die Formulierung:

$$\eta = \mu\frac{N\sigma d}{M},$$

worin N die Avogadro'sche Zahl und M die Molekülmasse darstellt.) Die Schwierigkeit, welche oftmals die Definition der Schichtdicke bietet, veranlaßte mich, eine molekulare Viskosität (4) $\psi = \mu\sqrt{\sigma}$ einzuführen, die den mittleren Anteil jeden Moleküls an der viskosen Reibung darstellt.

Diese abnorm hohen Viskositätswerte (es handelt sich dabei um Viskosität im Sinne Newton's, die unabhängig ist von Geschwindigkeitsgradienten und ohne meßbare Steifheit) zeigen, bis zu welchem Grade das Oberflächenpotential die Beweglichkeit der Moleküle verringert. Die Orientierung in Grenzflächen macht sich nämlich nicht nur im Auftreten bevorzugter mittlerer Richtungen bemerkbar, sondern auch in einer deutlichen Beeinflussung der gegenseitigen Einwirkung der Moleküle aufeinander (30, 31). Dazu ist noch zu bemerken, daß bei den untersuchten Fällen von Filmen aus aliphatischen Körpern (ausgenommen die gasförmigen Filme bei höheren Verdünnungen) die gegenseitige molekulare Beeinflussung unterhalb derjenigen liegt, die beim Arbeiten mit gleichen Drucken, aber im Inneren der Flüssigkeiten, also im Dreidimensionalen, zu beobachten sind (32—35).

An den Filmen im klassischen Sinne — Filme aus organischen Substanzen von nicht zu hohem Molekulargewicht — wurde vor allem der Gang der Viskosität mit dem Druck untersucht (vgl. Abschnitt 5). Die Änderungen mit der Temperatur sind weniger charakteristisch, da

man ja praktisch die Temperatur nur in einem Bereich von etwa 30° variieren kann und dabei sehr häufig Zustandsänderungen auftreten. Bei den Filmen im klassischen Sinne nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur ab, dafern nicht etwa in dem fraglichen Temperaturintervall Zustandsänderungen auftreten. Das gilt um so mehr, je näher man dabei einer Temperatur der Zustandsänderung kommt. Im folgenden sind einige Beispiele hierfür angeführt:

Trilaurin auf Wasser:

σ	μ bei 16°	μ bei 22°
90 Å²	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
100 Å²	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
110 Å²	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$

Myristinsäure auf 0,01 n HCl:

σ	μ bei 17°	μ bei 22°
35 Å²	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$9{,}5 \cdot 10^{-5}$
40 Å²	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$

Im Gegensatz dazu ist bei den Proteinfilmen (27, 28) eine merkliche Zunahme der Viskosität mit steigender Temperatur festzustellen.

In ähnlicher Weise verursachen p_H-Änderungen, sofern sie nicht Zustandsänderungen im Film hervorrufen, Viskositätsänderungen:

Stearinsäure bei 19°:

σ	μ auf 0,01 n HCl	μ auf 0,001 n HCl
23 Å²	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$
21 Å²	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$

Oktodecylalkohol bei 19°:

σ	μ auf 0,001 n HCl	μ auf Wasser
21,5 Å²	$4 \cdot 10^{-3}$	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$
20,8 Å²	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$
20,1 Å²	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$

5. Änderung der Viskosität mit der Oberflächenkonzentration.

Um die Änderung von μ oder ψ mit Druck oder Konzentration zu untersuchen, ist es am besten, die verschiedenen Filmtypen einzeln zu betrachten. Bei der Definition der verschiedenen physikalischen Zustände der Filme sei die von Dervichian (34, 35) vorgeschlagene Klassifizierungsweise angewandt.

a) Flüssige Filme. Bei allen bis jetzt untersuchten flüssigen Filmen nehmen μ und ψ ab, wenn die Oberflächenkonzentration steigt. Die Viskosität nimmt ab mit zunehmender Orientierung der Moleküle. Man kann diese Tatsache der Verringerung der Viskosität durch mechanische Orientierung der Moleküle auf Grund von Gleitvorgängen der entsprechenden Erscheinung im Falle der nicht als Filme vorliegenden Flüssigkeiten an die Seite stellen. Die Möglichkeit, daß die Molekeln sich miteinander verflechten, ist um so geringer, je stärker ausgeprägt die Orientierung derselben in Richtung auf die Wasseroberfläche hin ist. Die deutlich parallele Anordnung der Ketten hat eine Art Schmierwirkung im Innern des Films zur Folge.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit konnte in einer Veröffentlichung zusammen mit Dervichian (36, 37, 38) die Existenz von Umwandlungspunkten höherer Ordnung in monomolekularen Filmen nachweisen. Für flüssige Filme aus langkettigen Substanzen wurde ein solcher Punkt aufgezeigt, der einem molekularen Wirkungsquerschnitt von etwa 39 Å² für jede Kette entspricht, vorausgesetzt, daß das Molekül nur eine einzige polare Gruppe besitzt. Weiterhin wurde auf einen möglichen Zusammenhang mit einem Tripelpunkt hingewiesen. In diesem Punkt zeigen die μ (σ) und ψ (σ)-Kurven einen Knick oder einen scharfen Krümmungswechsel, während nach beiden Seiten die Krümmung sehr regelmäßig verläuft. Die Fig. 4, 5 und 6 stellen die ψ (σ)-Kurven einiger Fettsäuren und Triglyzeride dar. Bei Betrachtung dieser Kurven kann man beobachten, daß bei Körpern mit gesättigten Kohlenwasserstoffketten das Verhältnis $\frac{d\psi}{d\sigma}$ in der Nähe des Transformationspunktes mit σ stark zunimmt; Stoffe mit Doppelbindungen zeigen gerade entgegengesetztes Verhalten. Enthält das Molekül

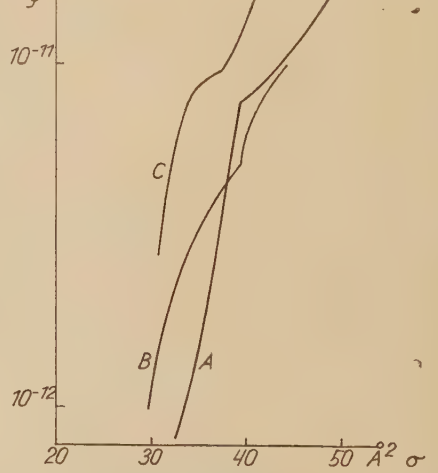


Fig. 4. Molekulare Oberflächenviskosität der Fettsäuren. Kurven für ψ (σ).
A. Ölsäure auf 0,01 n HCl bei 17° C.
B. Myristinsäure auf 0,01 n HCl bei 22° C.
C. Myristinsäure auf 0,01 n HCl bei 17° C.

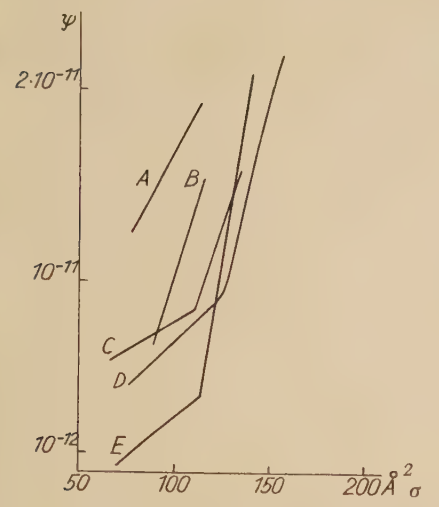


Fig. 5. Molekulare Oberflächenviskosität für Triglyzeride mit unverzweigten Ketten. ψ (σ)-Kurven.
A. Trilaurin (C_{12}) auf Wasser von 16° C.
B. Trilaurin (C_{12}) auf Wasser von 22° C.
C. Trikaprin (C_{10}) auf Wasser von 19,5° C.
D. Trikapryl (C_8) auf Wasser von 20° C.
E. Trikaproin (C_6) auf Wasser von 20° C.

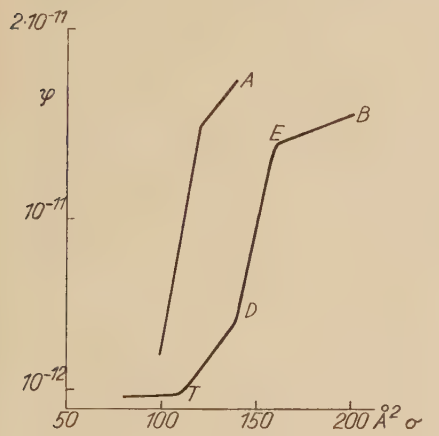


Fig. 6. Molekulare Oberflächenviskosität von Triglyzeriden mit ungesättigten Ketten. $\psi(\sigma)$-Kurven.
A. Trioleat auf Wasser von 20° C.
B. Tririzinoleat auf Wasser von 20° C.

mehrere funktionelle Gruppen, wie z. B. das Triricinoleat, dann ist es möglich, an Hand der Viskositätsänderungen die Deformation des Moleküls im Laufe der Kompression des Films zu verfolgen (38).

Man kann sehr wohl annehmen, daß der Punkt E in Fig. 6 dem Augenblick entspricht, in welchem die OH-Gruppe die Wasseroberfläche verläßt, und daß in dem mit D bezeichneten Kurvenpunkt der Triricinoleatfilm sich, bis auf die OH-Gruppe, wie eine Trioleinschicht beim Devaux-Punkt verhält (Übergangspunkt in den gasförmigen Zustand). Wahrscheinlich ist es auch auf die Anwesenheit der OH-Gruppe zurückzuführen, daß die Änderung des Quotienten $\frac{d\psi}{d\sigma}$ im Punkte T nicht so verläuft, wie man bei einem Körper mit einer Doppelbindung erwarten sollte.

b) Gasförmige Filme. Die gasförmigen Filme, von denen hier die Rede sein soll, sind Filme, die oberhalb der kritischen Verflüssigungstemperatur existieren (35). (Es ist zur Zeit noch nicht gelungen, die Viskosität unterhalb des Verdampfungspunktes gewöhnlicher flüssiger Filme mit einiger Genauigkeit zu untersuchen.)

Wie im Falle der flüssigen Filme wächst auch bei den gasförmigen Filmen die Viskosität mit der Abnahme der Oberflächenkonzentration. Es wäre interessant, Messungen bei starken Verdünnungen anzustellen, um zu ermitteln, ob — da ja die Isotherme die eines idealen Gases ist — die Viskosität auch, wie bei den gewöhnlichen dreidimensionalen Gasen, konstant bleibt.

Als Beispiel für Moleküle, die in einem Punkte der Wasseroberfläche fixiert sind, wurden vor allem die Triglyzeride untersucht. Bei sehr schwachen Konzentrationen sind wahrscheinlich die drei Molekülketten in der Wasseroberfläche ausgebreitet. Im Verlaufe des Kompressionsvorganges findet langsames Aufrichten der Ketten statt, als Folge davon Verringerung der Möglichkeit einer Verflechtung und somit Verminderung der Viskosität. Bei diesen Stoffen ist eine Transformation von höherer Ordnung für einen pro Kette 39 Å² betragenden Flächenraum festzustellen (Fig. 5, Kurven D und E). In gleicher Weise ergeben die Diazide, deren Moleküle vermittels ihrer zwei Endgruppen auf dem Wasser festgehalten werden, gasförmige Filme. Solange die Kompression die Moleküle nur einander nähert, nimmt, wie bei den Triglyzeriden, die Viskosität ab. Von einer bestimmten Konzentration ab tritt dagegen eine Knickung der Kohlenwasserstoffkette auf, wie aus dem Auftreten einer Spitze in der Isotherme hervorgeht (38), und die Viskosität hört nicht nur auf, abzunehmen, sondern kann vielmehr geradezu wieder ansteigen (Fig. 7). Handelt es sich um Verbindungen von komplizierterem Bau, wie etwa um das Methyl-11-Ketostearat oder das Äthyl-11-oxy-stearat (Fig. 8), so kann aus dem Kurvenverlauf das Strecken oder die Knikkung der Ketten, wie auch das Ablösen der polaren Gruppen von der Wasseroberfläche beobachtet werden (38). Auf diese Weise ließ sich auch feststellen, daß die Arbeit, die die Krümmung einer Kohlenwasserstoffkette von 12 C-Atomen

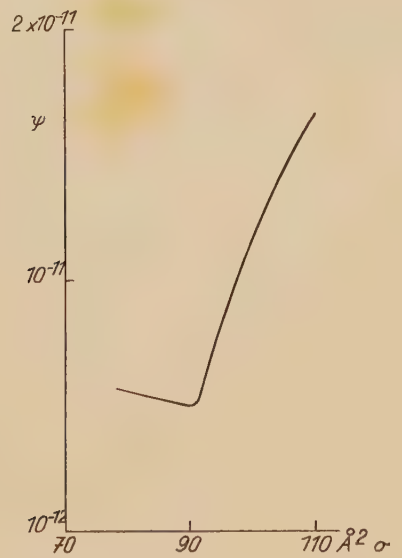


Fig. 7. Molekulare Oberflächenviskosität. $\psi(\sigma)$-Kurve vom normalen Diazid (C_{20}) auf 0,01 n HCl von 20,5° C.

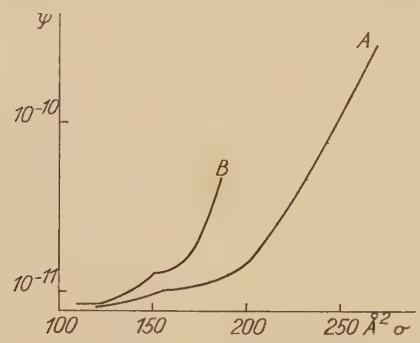


Fig. 8. Molekulare Oberflächenviskosität. $\psi(\sigma)$-Kurven.
A. Methyl-11-ceto-Stearat auf Wasser von 20° C.
B. Äthyl-11-oxy-Stearat auf Wasser von 20° C.

erfordert, größer ist als die Energie, mit der eine CO-Gruppe am Wasser haftet, jedoch kleiner als der analoge Energiebetrag, den eine OH-Gruppe braucht.

c) Mesomorphe Filme. Der Begriff des mesomorphen Films geht auf Dervichian (34) zurück. Eine genaue systematische Untersuchung der Isothermen und der Ausdehnung der Filme führt zu einer Einteilung in zwei Typen mesomorpher Filme (35): in gewöhnliche mesomorphe Filme, deren Hauptexistenzgebiet zwischen 19,5 und 23,5 Å² pro Kette liegt, und die dilatierten mesomorphen Filme, die bis zu einigen dreißig Å² auftreten können.

Bei den gewöhnlichen mesomorphen Filmen wächst die Viskosität mit der Konzentration. Es tritt durch die Kompression Deformation nach Art eines flüssigen Kristalls auf (die molekularen Behinderungen entsprechen denen eines dreidimensionalen Kristalls), die Folge ist eine Verminderung der Beweglichkeit der Moleküle.

Ebenso verhalten sich die dilatierten mesomorphen Filme, bis auf den Schmelz- oder Siedepunkt (Transformationspunkt erster Ordnung bei etwa 30 Å² pro Kette) und einem variablen Transformationspunkt höherer Ordnung, der in der Gegend von 25 Å² liegt (37). In diesem Gebiet nimmt die Viskosität mit steigender Konzentration ab. In dem Bereich tritt vermutlich keine Deformation eines Kristallgitters auf, sondern ein Zustand höherer Ordnung wird angestrebt, dazu stärkere Parallelordnung der Ketten und eine regelmäßigere Verteilung der Moleküle in der Wasseroberfläche. In Fig. 9 sind einige auf mesomorphe Filme von Fettsäuren bezügliche Kurven von ψ (σ) dargestellt. In Übereinstimmung mit den Unregelmäßigkeiten in der Kom-

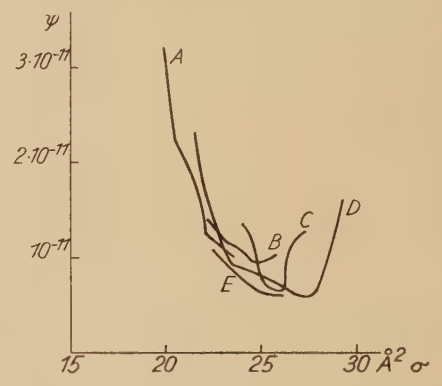


Fig. 9. Molekulare Oberflächenviskosität normaler Fettsäuren. $\psi(\sigma)$-Kurven.
A. Stearinsäure auf 0,01 n HCl von 20° C.
B. Palmitinsäure auf 0,01 n HCl von 17° C.
C. Palmitinsäure auf 0,01 n HCl von 22° C.
D. Palmitinsäure auf 0,01 n HCl von 25,3° C.
E. Myristinsäure auf 0,01 n HCl von 17° C.

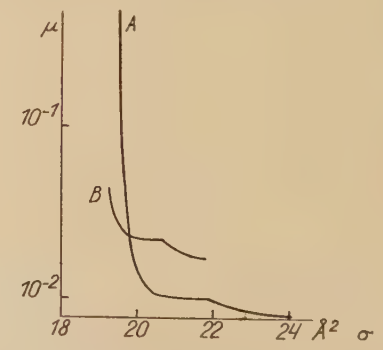


Fig. 10. Oberflächenviskosität von Alkoholen. $\psi(\sigma)$-Kurven.
A. n-Zetylalkohol (C_{16}) auf Wasser von 19,4° C.
B. n-Octodezylalkohol (C_{15}) auf Wasser von 18,6° C.

pressibilität (36, 37, 38) bemerkt man Knicke im Kurvenverlauf in der Änderung der Viskosität für Molekülquerschnitte von 19,5, 20,5, 22 und 23,5 Å².

Die normalen langkettigen Alkohole (Fig. 10) zeigen analoge Eigenheiten. Zu bemerken ist hier vielleicht noch, daß die Viskosität in diesen Fällen sehr hohe Werte annimmt (26).

d) Proteinfilme. Die Proteinfilme erfordern eine gesonderte Behandlung, denn einmal ist die Untersuchung ihrer Eigenschaften noch nicht weit genug gediehen, um sie mit Sicherheit in eine der vorhergehenden Kategorien einordnen zu können, im übrigen haben sie Eigenschaften aufzuweisen, die man nicht immer bei den klassischen Filmen findet.

Die Form ihrer Isothermen schwankt beträchtlich mit dem p_H-Wert und den Bedingungen, unter denen sie sich gebildet haben (39, 40). Ein sehr wesentlicher Beitrag, den die Viskositätsmessungen zum Studium der Proteinfilme geliefert haben, ist die Entdeckung (27, 28), daß zwei Typen von Filmen auftreten: Einmal sind da die Filme, die unter schwachem Druck gebildet wurden. Diese sind sehr stabil, zeigen nur geringe Viskosität und lassen sich zu Filmen formen, die sich in einem gasförmigen Zustand befinden, der nahezu dem Gesetz von Mariotte gehorcht (29). Die unter höherem Druck gebildeten Filme dagegen sind stark viskos, zeigen Alterungserscheinungen (28, 41) und die Fähigkeit, sich wieder auszudehnen (40).

Obwohl die Isothermen in ihrer Form häufig denen gasförmiger oder flüssiger Filme entsprechen, konnte doch durchweg eine Zunahme der Oberflächenviskosität mit der Konzentration festgestellt werden. Bei den zweiterwähnten Filmen ist bei hinreichendem Druck das Auftreten der von Hughes und Rideal (42) vorausgesagten Gelbildung zu beobachten. Solange die Drucke nicht zu hoch sind, ist diese Gelbildung in der Oberfläche nahezu reversibel. Die Änderung der Viskosität mit dem p_H ist ganz beachtlich, so daß, wenn es gelänge, die störende Wirkung der Metallionen in der tragenden Schicht zu beseitigen, sich hier eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes der Proteine böte.

Literatur.

1. D. G. Dervichian und M. Joly, C. R. Acad. Sci. **204**, 1318 (1937).
2. M. Joly, J. Physique **8**, 471 (1937).
3. J. Guastalla, C. R. Acad. Sci. **189**, 241 (1929).
4. M. Joly, J. Physique **9**, 345 (1938).
5. W. D. Harkins und R. J. Myers, Nature **140**, 465 (1937).
6. R. J. Myers und W. D. Harkins, J. Chim. physique **5**, 601 (1937).
7. W. D. Harkins und J. G. Kirkwood, Nature **141**, 38 (1938).
8. W. D. Harkins und J. G. Kirkwood, J. Chim. physique **6**, 53 (1938).
9. W. D. Harkins und J. G. Kirkwood, Physic. Rev. **53**, 322 (1938).
10. W. D. Harkins und J. G. Kirkwood, J. Chim. physique **6**, 298 (1398).
11. D. G. Dervichian und M. Joly, J. Chim. physique **6**, 226 (1938).
12. D. G. Dervichian und M. Joly, Nature **141**, 975 (1938).
13. J. J. Hermans, Physica **6**, 313 (1939).
14. S. E. Bresler, B. A. Talmud und D. L. Talmud, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 864 (1933).
15. R. Mérigoux, C. R. Acad. Sci. **202**, 2049 (1936).
16. R. Mérigoux, C. R. Acad. Sci. **203**, 848 (1936).
17. R. Mérigoux, C. R. Acad. Sci. **205**, 115 (1937).
18. R. Mérigoux, Revue d'optique théorique et instrumentale (Paris 1938).
19. J. H. Schulman und T. Teorell, Trans. Faraday Soc. **34**, 1337 (1938).
20. B. Derjaguin, Z. Physik **84**, 657 (1933).
21. B. Derjaguin, Acta Physicochim. URSS. **5**, 1 (1936).
22. A. Klemm, Physik. Z. **39**, 783 (1938).
23. I. Langmuir, Science **84**, 378 (1936).
24. I. Langmuir und V. J. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2400 (1937).
25. R. J. Myers und W. D. Harkins, J. Chim. physique **5**, 601 (1937).
26. L. Fourt und W. D. Harkins, J. physic. Chem. **42**, 897 (1938).
27. M. Joly, Viscosité des couches superficielles de protéines. Die Arbeit soll noch erscheinen im J. Chim. phys.
28. M. Joly, C. R. Acad. Sci. **208**, 975 (1939).
29. E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929).
30. J. Guastalla, C. R. Acad. Sci. **196**, 1376 (1933).
31. J. Guastalla, C. R. Acad. Sci. **197**, 307 (1933).
32. D. G. Dervichian, C. R. Acad. Sci. **194**, 2129 (1932).
33. D. G. Dervichian, C. R. Acad. Sci. **194**, 2294 (1932).
34. D. G. Dervichian, Ann. Physique **8**, 361 (1937).
35. D. G. Dervichian, Correspondance entre les états physiques à deux et à trois dimensions. Erscheint im J. Chim. Physique (1939).
36. D. G. Dervichian und M. Joly, C. R. Acad. Sci. **206**, 326 (1938).
37. D. G. Dervichian und M. Joly, C. R. Acad. Sci. **208**, 1488 (1939).
38. D. G. Dervichian und M. Joly, Transformations d'ordre supérieur dans les couches monomoléculaires. Erscheint im J. Chim. physique (1939).
39. J. Guastalla, C. R. Acad. Sci. **208**, 1078 (1939).
40. D. G. Dervichian, C. R. Acad. Sci. **209**, 16 (1939).
41. E. Gorter und Th. Philippi, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **37**, 788 (1934).
42. A. H. Hughes und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., Ser. A **137**, 62 (1932).

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

Über Kapillarsysteme, XIX/9.

Die spezifische Durchlässigkeit und die Hohlraumstruktur von Kugelpackungen und Kugel- bzw. Korn-Schüttungen.

Von Erich Manegold und Karl Solf (Dresden).

(Eingegangen am 28. Juli 1939)

Einleitung.

Zur Festlegung der Begriffe denken wir uns eine gleichmäßige Membran (Fläche F qcm, Dicke d cm), die senkrecht zur Oberfläche von porenförmigen Kanälen (Querschnitt $r^2\pi$ qcm) durchsetzt sei. Die Zahl der Poren pro qcm sei N.

Wird dieses Kanalsystem von Wasser— oder einer beliebigen homogenen Flüssigkeit — durchflossen, so gilt nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz:

$$Q = \frac{r^2 r^2 \pi (p_e - p_a) t N F}{8 \eta d} \text{ ccm.} \qquad (1)$$

p_e = Eintrittsdruck in g/qcm; p_a = Austrittsdruck in g/qcm; t = Zeit in sec; η = Viskositätskoeffizient bei der Versuchstemperatur in $cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}$; Q = Wasservolumen in ccm.

Die experimentell bequem meßbare Größe:

$$\frac{Q}{F t (p_e - p_a)}$$

heißt die „Durchlässigkeit" D des Kapillarsystems für Wasser oder für die betreffende Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur (Dimension: qcm · sec/g).

Das Produkt Dd haben wir als „Durchlässigkeitskoeffizient" und das Produkt $Dd\eta$ als „Spezifische Durchlässigkeit" bezeichnet.

Dd Dimension: ccm sec/g
$Dd\eta$ Dimension: qcm.

Unter Benutzung der „Spezifischen Durchlässigkeit" lautet die obige Gleichung:

$$D d \eta = \frac{r^2 r^2 \pi N}{8} \text{ qcm.} \qquad (2)$$

Man erkennt daraus, daß die „Spezifische Durchlässigkeit" eine experimentelle Größe darstellt, die für die Hohlraumstruktur des betreffenden Hohlraumsystems sehr charakteristisch ist.

Wird das Kapillarsystem statt von einer Flüssigkeit von einem Gas laminar durchströmt, so lauten die entsprechenden Gleichungen:

$$V = \frac{r^2 r^2 \pi N (p_e - p_a)}{8 \eta d} \cdot \frac{F t (p_e + p_a)}{2 p} \text{ ccm.}$$

V = Gasvolumen in ccm, gemessen bei der Versuchstemperatur und unter dem Druck von p g/qcm.

$$\frac{V p}{F t (p_e - p_a)} \cdot \frac{2}{(p_e + p_a)} = D_G \quad \begin{pmatrix}\text{Durchlässigkeit:} \\ \text{qcm·sec/g}\end{pmatrix}$$

$D_G d$ = Durchlässigkeitskoeffizient: ccm sec/g
$D_G d\eta$ = Spezifische Durchlässigkeit: qcm

$$D_G d \eta = \frac{r^2 r^2 \pi N}{8} \text{ qcm.}$$

Der Zahlenwert der „Spezifischen Durchlässigkeit" eines gegebenen Kapillarsystems ist also innerhalb der Gültigkeitsgrenzen des — Hagen-Poiseuille Gesetzes — unabhängig davon, ob das Kapillarsystem von einer Flüssigkeit oder einem Gas laminar durchströmt wird.[1])

Für verschiedene kanalartige Hohlraumstrukturen ist in den vorhergehenden Mitteilungen der Zusammenhang zwischen „Spezifischer Durchlässigkeit" und Kanalstruktur eingehend behandelt worden.

Wir wenden uns jetzt dem in sich zusammenhängenden Hohlraumsystem in Kugelpackungen zu, um auch hier den unbekannten Zusammenhang zwischen „Spezifischer Durchlässigkeit" und Hohlraumstruktur mathematisch zu formulieren und die Ergebnisse mit den experimentellen Werten der „Spezifischen Durchlässigkeit" von Kugel- und Kornschüttungen zu vergleichen.

I.

Die Berechnung des mittleren freien Querschnittes ($\bar{A}$) und der „Kanal"-Länge (l) in Kugelpackungen.

Wir beschränken die Rechnungen nur auf die reguläre 6er-Packung, eine irreguläre 8*er-Packung und die 12er-Packung.

1. Die reguläre 6er-Packung.

a) Wir berechnen den Querschnitt der „Kanäle", deren Richtung senkrecht zur Würfelfläche verläuft.

Man kann den Querschnitt als ein Quadrat von der Seitenlänge $2R$ beschreiben, dessen Ecken durch Viertelkreise abgeschnitten sind. Der Radius dieser Kreise ist veränderlich. Er

[1]) Vgl. Manegold, Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Gase, Kolloid-Z. **81**, 269 (1937).

erreicht seinen größten Wert in der Ebene der Kugelmittelpunkte und seinen kleinsten Wert im Abstand R von dieser Ebene.

Im Abstand y ist der freie Querschnitt A_y gegeben durch die Beziehung:

$$A_y = (2R)^2 - (R^2 - y^2)\pi$$
$$= (4 - \pi)R^2 + y^2\pi.$$

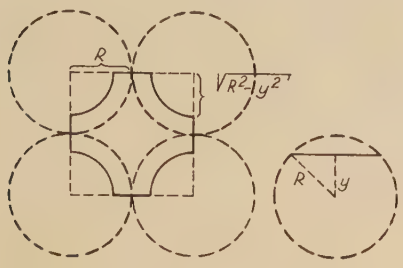


Fig. 1

Der mittlere freie Querschnitt beträgt demnach:

$$\overline{A} = \frac{1}{R}\int_0^R [(4-\pi)R^2 + y^2\pi]\,dy.$$

$$\overline{A} = \left(4 - \frac{2\pi}{3}\right)R^2 \text{ qcm.} \qquad (3)$$

b) Die Länge des „Kanals" ist offenbar mit der Dicke der betrachteten Kugelschicht identisch:

$$l = d \text{ cm.} \qquad (4)$$

2. Eine irreguläre 8*er-Packung.

Die hier zu behandelnde 8*er-Packung entsteht aus der regulären 6er-Packung, wenn man die unterste Kugelebene festhält und die darüberliegenden Ebenen um 60° aus ihrer früheren Lage seitwärts verschiebt.

Hier treten 2 verschiedene „Kanäle" auf, die entweder einen „dreieckigen" oder einen „quadratischen" Querschnitt aufweisen, je nachdem ob sie zwischen 3 oder 4 benachbarten Kugeln hindurchlaufen.

a) Die „Kanäle" mit „dreieckigem" Querschnitt.

α) Der Querschnitt des „Kanals" stellt ein gleichseitiges Dreieck dar, dessen Ecken durch Sechstelkreise abgeschnitten sind.

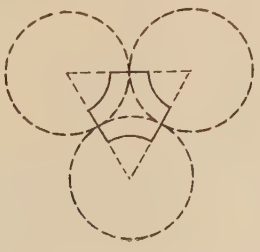


Fig. 2

Im Abstand y von der Ebene der Kugelmittelpunkte ist die Größe des freien Querschnitts gegeben durch die Beziehung:

$$A_y = \frac{(2R)^2}{4}\cdot\sqrt{3} - \frac{1}{2}(R^2 - y^2)\pi$$
$$= \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}\right)R^2 + y^2\cdot\frac{\pi}{2}.$$

Der mittlere freie Querschnitt beträgt:

$$\overline{A} = \frac{1}{R}\int_0^R \left[\left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}\right)R^2 + y^2\frac{\pi}{2}\right]dy \qquad (5)$$

$$\overline{A} = \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{3}\right)R^2 \text{ qcm.}$$

β) Die Länge des „Kanals" ist auch hier mit der Dicke der Kugelschicht identisch.

$$l = d \text{ cm.} \qquad (6)$$

b) Die „Kanäle" mit „quadratischem" Querschnitt.

α) Die Kanallänge läßt sich aus geraden Stücken von der Größe $\frac{2}{3}R\sqrt{3}$ zusammensetzen, die unter einem Winkel von 120° zusammenstoßen.

Aus der Proportion:

$$l : d = \frac{4}{3}R\sqrt{3} : R\sqrt{3}$$

ergibt sich für die Kanallänge:

$$l = 1{,}333\,d \text{ cm.} \qquad (7)$$

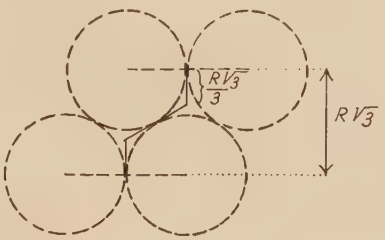


Fig. 3

β) Der freie Querschnitt A_y hat dieselbe Größe wie bei der regulären 6er-Packung.

Für den mittleren freien Querschnitt erhält man jedoch:

$$\overline{A} = \frac{3}{\sqrt{3}\cdot R}\int_0^{R\sqrt{3}/3} [(4-\pi)R^2 + y^2\pi]\,dy \qquad (8)$$

$$= \left(4 - \frac{8\pi}{9}\right)R^2 \text{ qcm.}$$

3. Die hexagonale 12er-Packung.

In der Fig. 4 sind 2 übereinanderliegende Kugelebenen gezeichnet. Die obere Ebene ist

durch ausgezogene, die untere durch gestrichelte Kreise dargestellt.

Man erkennt daraus, daß 2 Arten von „Kanälen" auftreten, die beide einen „dreieckigen" Querschnitt besitzen.

Die eine Kanalsorte (Index 1) läuft ohne Blockierung senkrecht zur Papierebene durch die Packung hindurch, die andere Sorte (Index 2) besteht aus geknickten „Kanälen", die in den Kugelebenen senkrecht zur Zeichenebene und zwischen den Kugelebenen schräg nach unten verlaufen, weil unter jedem senkrechten Kanalstück eine Blockierungskugel liegt, die den „Kanal" seitlich ablenkt.

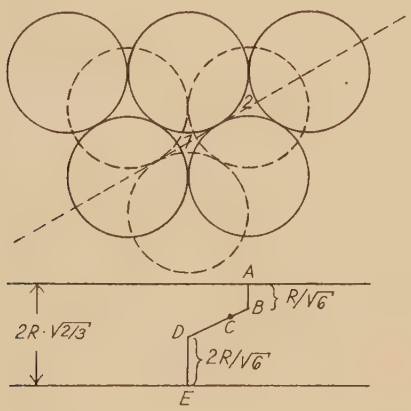


Fig. 4

a) Die senkrecht durchgehende Kanalsorte.

α) Ihr A_y-Querschnitt ist derselbe wie der dreieckige Querschnitt in der irregulären 8*er-Packung.

Das Querschnittsminimum liegt wieder in der Ebene der Kugelmittelpunkte, das Maximum im Abstand $R\sqrt{2/3} = 2R/\sqrt{6}$ davon, d. h. in der Mitte des Abstandes der beiden Kugelebenen.

Es gilt also für den mittleren freien Querschnitt:

$$\overline{A}_1 = \frac{\sqrt{3/2}}{R}\int_0^{\sqrt{2/3}\,R}\left[\left(\sqrt{3}-\frac{\pi}{2}\right)R^2 + y^2\cdot\frac{\pi}{2}\right]dy$$

$$= \left(\sqrt{3}-\frac{7\pi}{18}\right)R^2 \text{ qcm.} \qquad (9)$$

β) Die Kanallänge ist mit der Dicke der Kugelschicht identisch:

$$l = d \text{ cm.} \qquad (10)$$

b) Die geknickte Kanalsorte.

α) Diese „Kanäle" lassen sich aus einzelnen geradlinigen Stücken zusammensetzen. Man erkennt dies aus der Fig. 4, deren unterer Teil einen senkrechten Schnitt durch die punktierte Gerade veranschaulicht.

Die beiden geraden Linien repräsentieren die obere und untere Ebene der Kugelmittelpunkte. Die einzelnen Teile des geknickten Streckenzuges sind die Symmetrieachsen der zugehörigen Kanalstücke. Der obere senkrechte Teil (bei 2) reicht von der oberen Ebene bis zum Mittelpunkt des Kugel-Tetraeders ($R/\sqrt{6}$).

Der untere senkrechte Teil reicht von der unteren Ebene bis zur Höhe des halben Abstandes der Kugelebenen ($2R/\sqrt{6}$).

Die schräg nach unten verlaufende Verbindungslinie dieser beiden Teile hat die Länge $3R/\sqrt{6}$.

Die Gesamtlänge des geknickten Kanals zwischen den beiden Kugelebenen beträgt demnach:

$$l : d = R\cdot\sqrt{6} : \frac{2}{3}R\cdot\sqrt{6}$$
$$l = 1{,}5\,d \text{ cm.} \qquad (11)$$

β) Die Querschnittsberechnung ist etwas komplizierter als in den früheren Fällen, weil auf dem Streckenzug in den 3 Punkten A, C und E Querschnittsmaxima und in den Punkten B und D Querschnittsminima auftreten.

Aus Symmetriegründen ist die Strecke $AB = BC$ und $CD = DE$.

Der mittlere Querschnitt des geknickten Kanals läßt sich nun aus den mittleren Querschnitten der Teilstücke berechnen:

Der mittlere Querschnitt von A bis C beträgt:

$$\left(\sqrt{3}-\frac{17\pi}{36}\right)R^2.$$

Der mittlere Querschnitt von C bis E beträgt:

$$\left(\sqrt{3}-\frac{7\pi}{18}\right)R^2.$$

Also der mittlere Querschnitt des ganzen Kanals:

$$\overline{A}_2 = \frac{\left(\sqrt{3}-\frac{7\pi}{18}\right)R^2\,4R/\sqrt{6} + \left(\sqrt{3}-\frac{17\pi}{36}\right)R^2\,2R/\sqrt{6}}{4R/\sqrt{6} + 2R/\sqrt{6}}$$

$$= \left(\sqrt{3}-\frac{5\pi}{12}\right)R^2 \text{ qcm.} \qquad (12)$$

In Anlehnung an die umfangreichen Untersuchungen Slichter's[2]) hat auch W. O. Smith[3]) Berechnungen über die „Kanäle" in der 12er-Packung ausgeführt.

[2]) Slichter, Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. **19**, II, 295—384 (1897—1898).

[3]) W. O. Smith, Capillary Flow through an Ideal Uniform Soil, Physics **3**, 139 (1932).

Der Verfasser beschäftigt sich aber nicht mit der normalen 12er-Packung, sondern mit einer fiktiven 12er-Packung, deren Kugelmittelpunkte einen Abstand von $2R + \delta$ aufweisen. Die Größe des Kugelabstandes (δ) wird so gewählt, daß das Hohlraumvolumen pro ccm dieser fiktiven Packung mit dem experimentell ermittelten Hohlraumvolumen einer gegebenen Kornschüttung aus gleichgroßen Körnern identisch wird.

Zur Berechnung des mittleren Querschnittes setzt W. O. Smith für die Länge des senkrechten Kanalstückes statt $\frac{2R+\delta}{2\sqrt{6}}$ den Wert $R/2$ ein und erhält:

$$\overline{A}_2 = \frac{(2R+\delta)^2}{4} \cdot \sqrt{3} - \frac{11}{24}\pi R^2.$$

Für $\delta = o$ folgt daraus,

$$\overline{A}_2 = \left(\sqrt{3} - \frac{11\pi}{24}\right) R^2 = 0{,}293\, R^2,$$

während nach unseren Rechnungen

$$\overline{A}_2 = \left(\sqrt{3} - \frac{10\pi}{24}\right) R^2 = 0{,}423\, R^2.$$

resultiert.

Die Weglänge dieser Kanalsorte beträgt nach Smith

$$l = \sqrt{3/2} \cdot d \cdot 1{,}065.$$

Man erhält diesen Wert, wenn man die Kanallänge gleich der kürzesten Entfernung zwischen A und E setzt (vgl. Fig. 4) und die Krümmung des Kanals — nach Slichter — durch den Faktor 1,065 berücksichtigt.

$$l = 1{,}305 \cdot d \text{ cm}.$$

4. Die kubische 12er-Packung.

Ordnet man unter die beiden Kugelebenen der Fig. 4 noch eine dritte Ebene derartig an, daß der bei 1 gezeichnete Kanal von einer Kugel blockiert wird, so erhält man die charakteristische Anordnung der kubischen 12er-Packung.

Für die Kanallänge findet man

$$l = 1{,}25\, d \text{ cm}. \tag{13}$$

und für den mittleren Querschnitt:

$$\overline{A} = \frac{\left(\sqrt{3} - \frac{7\pi}{18}\right) R^2\, 8R/\sqrt{6} + \left(\sqrt{3} - \frac{17\pi}{36}\right) R^2\, 2R/\sqrt{6}}{8R/\sqrt{6} + 2R/\sqrt{6}} \cong \left(\sqrt{3} - \frac{2\pi}{5}\right) R^2 \text{ qcm}. \tag{14}$$

Tabelle I. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Kugelpackung	Hohlraumvolumen pro ccm W	Mittlerer Kanalquerschnitt $\overline{A}$ qcm	Kanallänge $x \cdot d$ cm	Äquivalentradius $\overline{\varrho}$ cm	Radius des kleinsten einbeschriebenen Kreises ϱ cm
6er-Packung, Kugel-4-Eck	0,4764	1,907 R^2	d	0,778 R	0,414 R
8er-Packung, Kugel-4-Eck	0,3954	1,21 R^2	1,333 d (geknickt)	0,62 R	0,414 R
8er-Packung, Kugel-3-Eck	0,3954	0,684 R^2	d	0,466 R	0,1547 R
12er-Packung, Kugel-3-Eck, Hexagonal	0,2595	0,512 R^2	d	0,403 R	0,1547 R
12er-Packung, Kugel-3-Eck	0,2595	0,423 R^2	1,5 d (geknickt)	0,368 R	0,1547 R
12er-Packung, Kugel-3-Eck . . . . Kubisch	0,2595	0,479 R^2	1,25 d (geknickt)	0,39 R	0,1547 R

Der Äquivalentradius $\overline{\varrho}$ in der 5. Spalte bezeichnet den Radius desjenigen Kreises, der mit dem mittleren Kanalquerschnitt $\overline{A}$ gleiche Flächengröße besitzt:

$$\overline{\varrho} = \sqrt[2]{\frac{\overline{A}}{\pi}} \text{ cm}.$$

In der letzten Spalte ist der Radius des kleinsten Kreises eingetragen, der im Kugel-4-Eck bzw. im Kugel-3-Eck einbeschrieben werden kann.

$$\varrho_4 = (\sqrt{2} - 1)\, R \text{ cm}$$

$$\varrho_3 = \left(\frac{2}{3}\sqrt{3} - 1\right) R \text{ cm}.$$

II.

Die spezifische Durchlässigkeit und die Hohlraumstruktur von Kugelpackungen.

1. Die Strömung durch Einzelkapillaren.

Strömt durch eine kanalartige Kapillare vom Querschnitt A qcm in der Zeit t sec das

Flüssigkeitsvolumen q ccm, so ist

$$u = \frac{q}{At} \text{ cm/sec}$$

die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in diesem Kanal.

Ihre Größe hängt außer von dem Viskositätskoeffizienten (η), dem Druckgefälle $(p_e - p_a)/l$ und der Querschnittsgröße (A) auch von der Form des Querschnittes ab.

Die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von diesen Größen folgt der allgemeinen Strömungsgleichung:

$$u = c \frac{A(p_e - p_a)}{l}. \qquad (15)$$

Dem Einfluß der Querschnittsform wird hier durch die dimensionslose Formzahl c Rechnung getragen.

Von Boussinesq[4]) ist der Wert dieser Formzahl für verschiedene Querschnittsformen berechnet worden. Er beträgt für einen Kanal
mit kreisförmigem Querschnitt: $c = 1/8\pi$
mit quadratischem Querschnitt: $= 0{,}0351$
mit dreieckigem (gleichseitig): $= 0{,}02887$.

Setzt man diese Zahlen in die obige allgemeine Strömungsgleichung ein, so erhält man die spezielle Strömungsgleichung für die betreffende Querschnittsform.

Handelt es sich z. B. um eine Kapillare mit zirkularem Querschnitt, so resultiert nach Substitution von $c = 1/8\pi$ und Multiplikation mit dem Querschnitt $A = u^2\pi$ das Hagen-Poiseuillesche Gesetz.

Boussinesq hat ferner gezeigt, daß sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit nicht wesentlich ändert, wenn der Querschnitt der Kapillare etwas deformiert wird, ohne daß sich dabei seine Größe ändert.

2. Die Strömung durch Kapillarsysteme.

Multipliziert man die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in einer Einzelkapillare (u) mit ihrem Querschnitt (A) und mit der Zahl dieser Kapillaren (N), die pro qcm eines Kapillarsystems von der Dicke d cm vorhanden sind, so erhält man das Flüssigkeitsvolumen, das unter den Versuchsbedingungen durch 1 qcm der F qcm großen Fläche des Kapillarsystems in 1 sek hindurchfließt

$$\frac{Q}{Ft} = u A N.$$

Die Substitution von u aus Gleichung (15) liefert für die eingangs definierte Durchlässigkeit:

$$\frac{Q}{Ft(p_e - p_a)} = D, = c\frac{A^2 N}{\eta l} \text{ qcm sec/g}. \qquad (16)$$

3. Die Strömung durch Kugelpackungen.

Die speziellen Strömungsgleichungen für die hier diskutierten Kugelpackungen ergeben sich jetzt ohne weiteres durch Einsetzen der vorher berechneten „Mittleren Kanalquerschnitte" ($\overline{A}$), der Kanallänge (l), der Kanalzahl (N) und der Formzahl (c) in die obige Gleichung.

a) Die reguläre 6er-Packung.

Querschnittsform „Quadratisch" . . .	$c = 0{,}0351$
Mittlere Querschnittsgröße	$\overline{A} = (4 - 2\pi/3)\, R^2$ qcm
Kanalzahl pro qcm . .	$N = 1/4\, R^2$
Kanallänge	$l = d$ cm

Setzt man diese Werte in die vorhergehende Gleichung ein, so resultiert für die spezifische Durchlässigkeit der regulären 6er-Packung:

$$D d \eta = 0{,}0319\, R^2 \text{ qcm}. \qquad (17\,a)$$

Will man statt des Kugelradius den mittleren Kanalquerschnitt in Rechnung stellen, so ist unter Berücksichtigung von $\overline{A} = 1{,}907\, R^2$, die spezifische Durchlässigkeit der regulären 6er-Packung gegeben durch:

$$D d \eta = 0{,}0167\, \overline{A} \text{ qcm}. \qquad (17\,b)$$

b) Die irreguläre 8er-Packung.

α) Die Strömung durch Kanäle mit dreieckigem Querschnitt.

$$c = 0{,}02887;\ \overline{A} = (\sqrt{3} - \pi/3)\, R^2 \text{ qcm};$$
$$N = \sqrt{3}/3\, R^2;\ l = d \text{ cm}.$$
$$D d \eta = 0{,}00782\, R^2 \qquad (18\,a)$$

oder

$$= 0{,}0114\, \overline{A} \text{ qcm}. \qquad (18\,b)$$

β) Die Strömung durch „Kanäle" mit „quadratischem" Querschnitt.

$$c = 0{,}0351;\ \overline{A} = (4 - 8\pi/9)\, R^2 \text{ qcm};\ N = 1/4\, R^2;$$
$$l = 1{,}333\, d \text{ cm}.$$
$$D d \eta = 0{,}00959\, R^2 \qquad (19\,a)$$

oder

$$= 0{,}00794\, \overline{A} \text{ qcm}. \qquad (19\,b)$$

c) Die hexagonal dichteste 12er-Packung.

α) Die Strömung durch die senkrecht hindurchführenden „Kanäle" mit „dreieckigem" Querschnitt.

$$c = 0{,}02887;\ \overline{A} = (\sqrt{3} - 7\pi/18)\, R^2 \text{ qcm}.$$

[4]) Boussinesq, C. R. Acad. Sci. **159**, 390 (1914).

$N = \sqrt{3}/6\,R^2$ (wenn, was anzunehmen ist, ausschließlich diese Kanäle durchströmt werden).

$$l = d \text{ cm}.$$

$$D\,d\,\eta = 0{,}00219\,R^2 \qquad (20\,a)$$

oder

$$= 0{,}00428\,\overline{A} \text{ qcm}. \qquad (20\,b)$$

β) Die Strömung durch die geknickten „Kanäle" mit „dreieckigem" Querschnitt.

$$c = 0{,}02887;\ \overline{A} = (\sqrt{3} - 5\pi/12)\,R^2 \text{ qcm};$$

$N = \sqrt{3}/6\,R^2$ (wenn ausschließlich diese Kanäle durchströmt werden); $l = 1{,}5\,d$ cm.

$$D\,d\,\eta = 0{,}000995\,R^2 \qquad (21a)$$

oder

$$= 0{,}00236\,\overline{A} \text{ qcm}. \qquad (21b)$$

γ) Werden beide Kanalsorten gleichzeitig durchflossen, ohne sich gegenseitig zu stören, so resultiert für die spezifische Durchlässigkeit der hexagonal dichtesten 12er-Packung:

$$D\,d\,\eta = 0{,}003185\,R^2 \qquad (22\,a)$$

oder

$$= 0{,}00664\,\overline{A} \text{ qcm}. \qquad (22\,b)$$

d) Die kubisch dichteste 12er-Packung.

$$c = 0{,}02887;\ \overline{A} = \left(3 - \frac{2\pi}{5}\right) R^2 \text{ qcm};$$

$$N = \sqrt{3}/3\,R^2;\ l = 1{,}25\,d \text{ cm}.$$

$$D\,d\,\eta = 0{,}00306\,R^2 \qquad (23\,a)$$

oder

$$= 0{,}00639\,\overline{A} \text{ qcm}. \qquad (23\,b)$$

Die hier behandelten gewöhnlichen 12er-Packungen stellen nur 2 Sonderfälle der unendlich vielen 12er-Packungen dar, die man durch Variation in der Aufeinanderfolge von kubisch und hexagonal angeordneten Kugelebenen erzeugen kann. Jede dieser Anordnungen besitzt ihre eigene spezifische Durchlässigkeit, deren Zahlenwert jedoch sehr wahrscheinlich zwischen den hier berechneten Grenzfällen:

$$D\,d\,\eta = 0{,}002\,R^2 \text{ bis } 0{,}0032\,R^2$$

liegen muß.

Da homogen gebaute Kugel- bzw. Körnerpackungen als Untersuchungsobjekte außerordentlich selten und vielleicht nur auf Atom- oder Ionenpackungen in Kristallen beschränkt sind, so wollen wir uns mit dieser relativ groben Betrachtungsweise begnügen.

Sollte sich indessen eine eingehendere Untersuchung der spezifischen Durchlässigkeit einer bestimmten Kugelpackung mit geknickten Kanälen als notwendig erweisen, so muß man auch Modellbetrachtungen berücksichtigen, wie sie von Manegold und v. Engelhardt[5]) über den „Durchtritt eines Strahls materieller Teilchen durch Gerüstbauten" oder von Darapsky[6]) und Burmester[7]) über die Strömungsverteilung in Kugelpackungen beschrieben wurden.

4. Die Berechnungsweise von W. O. Smith.

Folgt man dem von W. O. Smith eingeschlagenen Berechnungsweg, so sind in unserer Nomenklatur folgende Faktoren in die allgemeine Strömungsgleichung einzusetzen:

$$c = 0{,}02887$$

$$\overline{A} = (2R + \delta)^2\sqrt{3}/4 - 11\,\pi R^2/24$$

$$= 1{,}44\left(\frac{0{,}9850}{\sqrt[3]{(1-W)^2}} - 1\right) R^2 \text{ qcm}.$$

$$N = \frac{4}{\sqrt{3}\,(2R + \delta)^2}$$

$$= \frac{\sqrt[3]{(1-W)^2}}{1{,}418\,R^2}$$

$$l = 1{,}305\,d \text{ cm}.$$

Die Eliminierung der unbekannten Größe δ gelingt durch die Beziehung:

$$1 - W = \frac{\sqrt{2}}{(2R + \delta)^3}\,\frac{4\pi R^3}{3},$$

da δ so groß zu wählen ist, daß das beobachtete Hohlraumvolumen W einer Kugel- oder Kornschüttung durch eine 12er-Packung formal gedeutet werden kann, deren Kugeln vom Radius R einen freien Abstand von δ cm aufweisen:

$$D\,d\,\eta = 0{,}03236\sqrt[3]{(1-W)^2}\left(\frac{0{,}9850}{\sqrt[3]{(1-W)^2}} - 1\right) R^2 \text{ oder}$$

$$= 0{,}02245\,(0{,}9850 - \sqrt[3]{(1-W)^2})\,\overline{A} \text{ qcm}.$$

Für $W = 0{,}2595$, d. h. für eine normale 12er-Packung mit $\delta = 0$ erhält man:

$$D\,d\,\eta = 0{,}001096\,R^2.$$

W. O. Smith legt zwar seinen Betrachtungen die hexagonal dichteste Packung zugrunde, berücksichtigt aber nicht, daß nur die Hälfte aller Kanäle durch Blockierungskugeln aus der senkrechten Richtung abgelenkt wird und die andere Hälfte senkrecht durch die Packung hindurchführt. Die Voraussetzung, daß alle Kanäle eine Ablenkung erfahren, führt zur Annahme der kubisch dichtesten Packung.

Für diese Packung beträgt nach unseren Rechnungen die spezifische Durchlässigkeit:

$$D\,d\,\eta = 0{,}00306\,R^2.$$

---

[5]) E. Manegold und W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **64**, 307 (1933).

[6]) L. Darapsky, Z. math. Phys. **60**, 170 (1912).

[7]) L. Burmester, Z. angew. math. Mech. **4**, 33 (1924). Vgl. auch W. Siegel, Chem. Ing. Bd. I, **2**, 191 (1933).

Dieser Wert ist 2,8mal größer als der nach Smith für $\delta = 0$ berechnete Zahlenwert.

Der Unterschied erklärt sich aus der Verschiedenheit der berechneten Kanallänge und des mittleren Kanalquerschnittes.

Die letztere Größe wird unter Verwendung einer oberen Integrationsgrenze berechnet, die — unserer Ansicht nach — nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht (vgl. S. 39).

Auch der von W. O. Smith in die Rechnungen eingeführten fiktiven 12er-Packung, deren Kugeln in einem bestimmten Abstand δ voneinander in der Luft schweben, können wir nicht zustimmen: Wenn man auch zweifellos bei der mathematischen Behandlung der Strömung durch Kugelpackungen und Kornschüttungen auf die Benutzung von Idealstrukturen bislang nicht verzichten kann, so bedeutet doch die obige Vorstellung eine allzu weite Entfernung von der Wirklichkeit, wenn es sich um grobkörniges Gut handelt. Hier haben ideale Kugelpackungen immer noch den Vorzug, sich grundsätzlich verwirklichen zu lassen. Für flüssigkeitssatte Lagerungen hochdisperser Teilchen kann man jedoch die Smithsche Grundvorstellung als Idealfall diskutieren, z. B. bei der Durchströmung eines Sedimentes hochdispersen Bariumsulfates.

Der von Slichter eingeschlagene Weg zur Berechnung der spezifischen Durchlässigkeit von Kugelpackungen führt bei der hexagonal dichtesten Packung zu dem Zahlenwert:

$$D\,d\,\eta = 0{,}000492\,R^2.$$

Slichter setzt

$$c = 1/8\pi;\ N = \sqrt{3}/3;\ l = 1{,}225\,d\ \text{cm};$$

$$\bar{A} = \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}\right) R^2\ \text{qcm} = 0{,}162\,R^2.$$

Schon von Darapsky (loc. cit.) wurde darauf hingewiesen, daß verschiedene Vereinfachungen Slichter's nicht statthaft seien. Man kann diese Ergebnisse als überholt betrachten.

III.

Die spezifische Durchlässigkeit von Kugel- und Kornschüttungen.

1. Die Verteilungskurve der Koordinationszahlen.

Es lohnt sich nicht, die unendlich vielen Abarten der für jede Koordinationszahl möglichen Kugelanordnungen auch nur in ganz roher Weise zu diskutieren, da die den Techniker allein interessierende Anordnung der Kugeln bzw. Körner in losen Schüttungen oder dichten Rüttelungen niemals durch eine einzige Koordinationszahl mit bestimmter und gleichmäßiger Gruppierung der Nachbarkugeln beschrieben werden kann.

Es handelt sich hier vielmehr um eine statistische Kugelanordnung, in der alle möglichen Koordinationszahlen von 3 bis 12 auftreten können, deren Häufigkeit bei irgendeiner Koordinationszahl ein Maximum aufweist.

Je nach der Ausführung des Einschüttens oder Einrüttelns und je nach der Form des Gefäßes, der Welligkeit der Gefäßwandung und der Größe des Kugelradius wird die Verteilungskurve der Koordinationszahlen ein anderes Aussehen haben.

Aus theoretischen Erwägungen allein läßt sich bislang keine sichere Aussage über den Aufbau von Kugelschüttungen und Kugelrüttelungen machen. Auch die Größe des leicht meßbaren Hohlraumvolumens gibt darüber keine Auskunft: Man kann beispielsweise 6er-Packungen aufbauen, deren Hohlraumvolumen beliebig dicht an das der 12er-Packung heranreicht.

Es ist deshalb von grundlegender Bedeutung, daß es W. O. Smith[8]) und Mitarbeitern gelungen ist, die Verteilungskurve der Koordinationszahlen in Kugelschüttungen experimentell zu ermitteln.

In der Fig. 5 ist diese Verteilungskurve für verschieden dichte Schüttungen von Bleikugeln ($R = 0{,}378$ cm) wiedergegeben.

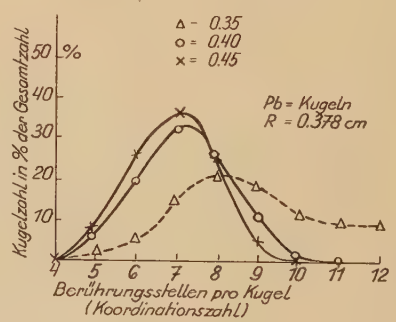


Fig. 5

Bei einem Hohlraumvolumen von $W = 0{,}44$ bis 0,45 liegt das Häufigkeitsmaximum bei der Koordinationszahl 7.

Schüttelt man aber die Kugeln in kleinen Portionen in den Becher und rüttelt man sie nach jedem Zusatz durch Stoßen fest, so resultiert das Hohlraumvolumen $W = 0{,}36$. Das Häufigkeitsmaximum verschiebt sich nach der Koordinationszahl 8 und verbreitert sich gleichzeitig über

[8]) W. O. Smith, P. D. Toote und P. F. Busang, Phys. Rev. **34**, 1271 (1929); vgl. auch Manegold, Kolloid-Z. **56**, 142 (1931).

die größeren Koordinationszahlen von 9 bis 12, während die kleineren Zahlen (4—7) ihre Häufigkeit erheblich verringern.

Durch Einstampfen der portionsweise eingetragenen Kugeln nimmt die Porösität mit wachsender Tiefe beträchtlich ab und die durchschnittliche Koordinationszahl zu.

2. Die spezifische Durchlässigkeit von Kugelschüttungen.

In dem ersten und zweiten Teil dieser Arbeit haben wir den theoretischen Zusammenhang zwischen der spezifischen Durchlässigkeit von Kugelpackungen und ihrer Struktur und dem Kugelradius in roher Weise für einige bestimmte Kugelpackungen dargelegt.

In allen Fällen fanden wir die allgemeine Formel:

$$D\,d\eta = a\,R^2 \quad \text{oder}$$
$$D\,d\eta = b\,\overline{A}\ \text{qcm}.$$

Die Konstanten a und b stellen dimensionslose Strukturkonstanten dar, deren Zahlenwert für die behandelten Packungen angegeben wurde.

Wir wollen nun sehen, wie weit die Theorie, die für ideale Kugelpackungen entwickelt wurde, mit den Messungen an Kugel- und Kornschüttungen übereinstimmt.

Auf Grund der Betrachtungen des vorhergehenden Abschnittes können wir mit Sicherheit erwarten, daß eine gewöhnliche Kugelschüttung, die sich aus einer Vielzahl von Koordinationszahlen aufbaut, nicht dieselben Strukturkonstanten liefert, wie sie für eine homogene Kugelpackung von gleichem Hohlraumvolumen abgeleitet wurde.

Es wäre aber denkbar, daß alle lose geschütteten bzw. dicht eingerüttelten Kugellagerungen einen konstanten Wert für die Strukturkonstante a liefern, sofern diese — den Wahrscheinlichkeitsgesetzen stark unterworfenen — Lagerungen stets dieselbe Anordnung besitzen.

Von den Kugelschüttungen gehen wir dann zu den Kornschüttungen über, um festzustellen, wieweit sich Abweichungen von der Kugelform auf die Struktur-„Konstante" auswirken.

Die Durchlässigkeit von Kugelschüttungen für Flüssigkeiten und Gase ist experimentell wenig untersucht.

Wir verweisen hier auf die Zusammenstellung der Ergebnisse in einer der vorhergehenden Mitteilungen dieser Serie (XIX, 5).[9])

a) Fancher und Lewis messen die Luftdurchlässigkeit einer Schüttung von Bleikugeln. Sie finden:

Tabelle II.

Kugelradius R cm	Hohlraumvolumen W	Spezifische Durchlässigkeit $D_G\,d\eta$ qcm	Strukturkonstante a_G
0,050	0,345	$8{,}55 \cdot 10^{-6}$	0,00342

Aus diesen Daten läßt sich die dimensionslose Strukturkonstante a nach folgender Formel berechnen:

$$D_G\,d\eta = a_G\,R^2. \qquad (24)$$

Ihr Zahlenwert ist unter dem Symbol a_G eingetragen. Der Index G soll andeuten, daß es sich um Messungen an Gasen handelt.

b) Green und Ampt messen die Luft- und Wasserdurchlässigkeit von Schüttungen von Glaskugeln.

Die Messungen von Green und Ampt zeigen einwandfrei, daß die Schüttungen von Glaskugeln einen konstanten Strukturfaktor liefern, dessen Zahlenwert von dem Kugelradius unabhängig ist und dessen geringe Schwankungen mit den Schwankungen des Hohlraumvolumens symbat verlaufen.

Man erhält — gemäß der Theorie — für die spezifische Durchlässigkeit der Schüttungen denselben Zahlenwert, gleichgültig, ob man die Durchlässigkeit für Wasser oder für Luft mißt.

Tabelle III.

R cm	W	$D_G d\eta$	$D d\eta$	a_G	a
0,0469	0,3635	$5{,}06 \cdot 10^{-6}$	$4{,}79 \cdot 10^{-6}$	0,00230	0,00217
0,0355	0,373	3,33	3,39	0,00264	0,00268
0,0249	0,361	1,52	1,55	0,00245	0,00250
0,0159	0,368	0,69	0,67	0,00272	0,00264
0,0125	0,366	0,38	0,38	0,00242	0,00242
			im Mittel	0,00251	0,00248

[9]) E. Manegold, Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Gase, Kolloid-Z. **81**, 269 (1937). Der hier angegebene Zahlenwert für die spezifische Durchlässigkeit der Bleikugel-Schüttung muß mit 2 multipliziert werden.

3. Die spezifische Durchlässigkeit von Kornschüttungen.

a) Fancher und Lewis. Sandschüttungen.

Tabelle IV.

R cm	W	$D_G d\eta$	a_G
	ungesiebt		
0,0367	0,309	$1{,}583 \cdot 10^{-6}$	0,001175
	gesiebt		
0,0357	0,345	1,50	0,001175
	Flint		
0,0187	0,385	0,413	0,001175

Der Absolutwert der Strukturkonstanten liegt im Bereich der für die 12er-Packung ermittelten Werte. Wir dürfen jedoch aus dieser Tatsache nicht schließen, daß sämtliche Glaskugeln in 12er-Packung liegen — schon die Größe des Hohlraumvolumens spricht dagegen —, sondern können nur daraus folgern, daß es sich um eine Schüttung handelt, in der die hohen Koordinationszahlen relativ häufig auftreten.

b) Green und Ampt. Quarzsandschüttungen.

Tabelle V.

R	W	$D_G d\eta$	$D d\eta$	a_G	a
0,04125	0,347	$2{,}11 \cdot 10^{-6}$	$2{,}07 \cdot 10^{-6}$	0,00124	0,00122
0,01445	0,347	0,30	0,30	0,00144	0,00144
0,0093	0,377	0,135	0,132	0,00156	0,00153

c) Seelheim. Sandschüttungen (Z. analyt. Chem. **19**, 387, 1880). (Vgl. Manegold, Kolloid-Z. **57**, 23, 1931.)

Tabelle VI.

R	W	$D d\eta$	a
0,0354	0,367	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	0,00191
0,0249	0,367	1,18	0,00191
0,0118	0,367	0,27	0,00189
0,0089	0,367	0,136	0,00172

Die von Fancher und Lewis untersuchten Sandschüttungen zeigen trotz beträchtlicher Variation des Hohlraumvolumens eine auffallend gute Konstanz des Strukturfaktors, die wohl auf das graphische Darstellungsverfahren der Verfasser zurückzuführen ist.

Bei den von Seelheim untersuchten Sandschüttungen ist die gute Konstanz des Strukturfaktors bei der Konstanz des Hohlraumvolumens ohne weiteres einleuchtend.

Die Versuche von Green und Ampt liefern wieder eine gute Übereinstimmung der mit Wasser oder Luft gemessenen spezifischen Durchlässigkeit.

Die Strukturfaktoren zeigen hier bei gleichem Hohlraumvolumen befriedigende Konstanz. Eine Vergrößerung des Hohlraumvolumens bedingt erwartungsgemäß eine Vergrößerung der a-Werte.

Die Absolutwerte der Strukturkonstanten sind kleiner, als sie für die dichteste Kugelpackung zu erwarten sind. Zweifellos hängt dies mit der nichtkugeligen Form der Sandkörner zusammen, wodurch bei gleichem Hohlraumvolumen, gleicher Korngröße und gleicher Kornanordnung der Strömungswiderstand über den der mit dieser Kornschüttung vergleichbaren Kugelschüttung ansteigt.

4. Der Zusammenhang zwischen Gerüststruktur und Kanalstruktur.

a) Der mittlere freie Querschnitt in den Kugel- und Kornschüttungen.

Es besteht keine Möglichkeit, den mittleren freien Querschnitt ($\bar{A}$) in Kugel- und Kornschüttungen aus der Anordnung der Kugeln und Körner exakt zu berechnen. Wir können nur auf die idealen Kugelpackungen zurückgreifen und die dort gültigen Formeln auf die Schüttungen übertragen.

Der mittlere freie Querschnitt betrug für die

	R^2 qcm
8er-Packung (Kugel-3-Eck)	$\bar{A} = 0{,}684$
12er-Packung (Kugel-3-Eck hex.)	$A = 0{,}512$
12er-Packung (Kugel-3-Eck hex.)	$A = 0{,}423$
12er-Packung (Kugel-3-Eck kub.)	$A = 0{,}479$
im Mittel	$A = 0{,}525$

Unter Verwendung dieses Mittelwertes können wir die Gleichung

$$D\,d\eta = a\,R^2$$

umformen in

$$D\,d\eta = \frac{a}{0{,}525}\,\bar{A} \text{ qcm.} \qquad (25)$$

Berechnen wir hieraus den Äquivalentradius desjenigen Kreises, der mit dem mittleren Kanalquerschnitt $\bar{A}$ die gleiche Flächengröße besitzt, so resultiert:

$$\bar{\varrho} = \sqrt{\frac{0{,}525}{a\,\pi} D d\eta} \text{ cm.} \qquad (26)$$

Soeben erschien:

Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie

Von

Dipl.-Ing. **Karl Schiebl,** Magdeburg

Mit einem Beitrag:

Zucker-Wasser-Diagramme und ihre Anwendung

von Prof. Dr.-Ing. **F. Bošnjaković,** Zagreb (Agram)

2., völlig neu bearbeitete Auflage

XXI, 178 Seiten, mit 83 Abbildungen, 50 Zahlentafeln und 1 Mollier ix-Diagramm für Zucker-Wasser-Lösungen

Preis RM. 12.50, gebunden RM. 14.—

(Wärmelehre und Wärmewirtschaft, Band 2)

Die 2. Auflage dieses Buches, das bei seinem ersten Erscheinen eine gute Aufnahme gefunden hat, erfuhr eine völlige Neubearbeitung. Die zahlreichen Fortschritte, die Praxis und Wissenschaft auf dem behandelten Gebiet in den letzten Jahren aufzuweisen haben, finden hier ihren Niederschlag. So bietet sich dem Zuckertechniker die Neuauflage als ein wertvolles Handbuch dar, das in erster Linie der Praxis, der es auf alle wärmewirtschaftlichen Fragen erschöpfende Auskunft gibt, dienen will. Dementsprechend hält es sich fern von theoretischen Erörterungen und bringt nur Abhandlungen, die für die praktische Wärmerechnung und für die Beurteilung der Wärmewirtschaft von Wichtigkeit sind.

Von großem Interesse dürfte die Darlegung des Verfassers über die spezifische Wärme und die Siedepunkterhöhung sein. In der Erkenntnis, daß praktisch brauchbare Rechnungsunterlagen für den Leser besonders wichtig sind, werden eingehend alle Vorgänge behandelt, die in jeder Fabrik vorkommen: das Druckmindern, das Mischen von Flüssigkeiten, Dämpfen und Rauchgasen, das Kühlen von Dampf, das Verdichten von Brüdendampf. Ferner dann der Wärmeverbrauch der Diffusion, der Verbrauch beim Anwärmen, beim Verdampfen und Verkochen, beim Trocknen. Ausführlich wird auch auf die Verbindung von Verdampfen und

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

September 1939

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Verkochen und den Einfluß der schwankenden Brüdenentnahmen, getrennt nach Roh- und Weißzuckerfabrikation, eingegangen. Alsdann wird untersucht, welchen Einfluß der Rohsaftabzug und die Dicksaftdichte auf den Dampfverbrauch haben.

Eingehende Würdigung findet der Kohlenverbrauch und der Einfluß des Kohlenheizwertes.

Für den Wärmeverbrauch stellt der Verfasser Richtwerte, kcal Dampferzeugungs- und Kohlenwärme, auf, das sind Werte, die praktisch erreicht werden können und die sich in Rohzuckerfabriken anders stellen als in Weißzuckerfabriken und Raffinerien.

Schließlich wird in dem Buch das Mollier'sche ix-Diagramm für Mehrstoffgemische in der Form für Zuckerlösungen erstmalig veröffentlicht. Mit seiner Hilfe ist es möglich, z. B. eine Verdampfanlage beliebiger Zusammensetzung rein zeichnerisch auszumitteln. Dieses von Prof. Bošnjaković entworfene Diagramm und seine Anwendung wird in einem besonderen Abschnitt besprochen.

Zahlreiche Zahlentafeln, Linienzüge, auf den praktischen Gebrauch zugeschnitten, sowie Erfahrungswerte werden hochwillkommene Hilfsmittel für den Gebrauch sein.

Aus dem Inhalt (Hauptkapitel)

I. Teil:

1. Die Anfänge der Zuckerindustrie und ihr heutiger Stand.
2. Das Verfahren der Zuckergewinnung aus Rüben.
3. Wärmeverbrauch und Wärmewirtschaft.
4. Grundbegriffe für wärmetechnische Rechnungen.
5. Wärmeübergang und Wärmedurchgang. Der mittlere Temperaturunterschied.
6. Die Umformung des Dampfes.
7. Der Wärmeverbrauch für die Durchführung des Verfahrens der Zuckererzeugung.
8. Die dampftechnische Verbindung der Verdampfanlage mit dem Anwärmen und mit dem Verkochen.
9. Der Wärmeverbrauch für die Krafterzeugung.
10. Der Wärmeverbrauch der Trocknungsanlage.

II. Teil:

11. Das Dampfnetz der Zuckerfabrik.
12. Die Dampferzeugung.
13. Das Kesselspeisewasser.
14. Besondere dampf- und wärmetechnische Einrichtungen.
15. Der Kohlenverbrauch für die Dampferzeugung.
16. Der Dampf- und der Wärmeverbrauch der Zuckerfabrik.
17. Grenzen für die Senkung des Verbrauches von Dampf und Dampfwärme.
18. Der Brennstoff- und Brennstoffwärmeverbrauch der Zuckerfabrik.
19. Der Wärmeverbrauch in Raffinerien und anderen Zuckerbetrieben.
20. Richtwerte für den Wärmeverbrauch.
21. Zucker-Wasser-Diagramme und ihre Anwendung.

Schrifttum - Namen- und Sachverzeichnis.

Beilage: 1 Mollier-ix-Diagramm für Zucker-Wasser-Lösungen von Prof. Dr. F. Bošnjaković.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Fortschritte in der
ZUCKERINDUSTRIE
(Rübe und Rohr)

Von

Friedbert Brukner und **Dr. Willy Dörfeldt**
Fabrikdirektor in Kleinwanzleben b. Magdeburg
Institut für Zuckerindustrie, Berlin

VIII, 156 Seiten, mit 33 Abb. (1939). Preis RM. 11.—, in Leinen geb. RM. 12.—

(Technische Fortschrittsberichte, Band 45)

INHALT (Hauptkapitel):

I. Rübenzuckerindustrie. A. Rohzuckerfabrikation (von Fr. Brukner, Kleinwanzleben). I. Fortschritte in der Rübenverarbeitung - II. Entwicklung der Kraft- und Wärmewirtschaft - III. Die wirtschaftliche Bedeutung des Zuckers und der Zuckerrübe - Literatur / B. Raffinerieb etrieb (von W. Dörfeldt, Berlin). I. Allgemeine Arbeitsweisen - II. Verbrauchszuckersorten - III. Affination IV. Herstellung der Raffinadekochkläre - V. Verkochen der Raffinadeklären VI. Weiterverarbeitung der Raffineriefüllmassen - VII. Analytische Kennzeichen der Raffinadezucker - VIII. Ausbeuten, Dampf- und Kraftbedarf - Literatur.

II. Rohrzuckerindustrie (von W. Dörfeldt, Berlin). A. Fortschritte im Anbau des Zuckerrohres / B. Fortschritte in der Verarbeitung des Zuckerrohres. I. Gewinnung von Rohrrohzucker - II. Raffination von Rohrrohzucker / C. Statistisches (im Vergleich zur Rübenzuckerindustrie). Literatur - Namenverzeichnis - Sachverzeichnis.

Da es in deutscher Sprache kein neuzeitliches technologisches Buch über die Zuckerindustrie gibt, ist das Erscheinen dieses kleinen Werkes zu begrüßen. Es wird vor allem dazu dienen, den jungen Chemiker oder Ingenieur, der sich der Zuckerindustrie zuwendet, in großen Zügen über sein neues Fachgebiet zu unterrichten. Auch den jüngeren Ingenieuren von Maschinenfabriken, die einzelne Maschinen für die Zuckerindustrie bauen, sei das Buch zur allgemeinen Unterrichtung empfohlen. ... Aber auch der erfahrene Fachmann wird in seinen Mußestunden gern einmal zu dem Büchlein greifen, um sich über dieses und jenes in aller Kürze zu informieren. So wird der Rübenzuckerfachmann mit Interesse den Abschnitt über die Rohrzuckerindustrie und der Rohrzuckerfachmann den Abschnitt über die Rübenzuckerindustrie lesen.
Zentralblatt für die Zuckerindustrie.

Alles in allem ist das Buch im Rahmen der Schriftenreihe als zweckentsprechend zu bezeichnen, und ist seine Anschaffung jedem Zuckerfachmann zu empfehlen.
Die Deutsche Zuckerindustrie.

Die ganze Arbeit ist so geformt, daß zu ihrem Verständnis zwar chemische und physikalische Kenntnisse Voraussetzung sind, nicht aber spezielle zuckertechnische. Dem Buche ist daher auch Verbreitung außerhalb des beschränkten Kreises der unmittelbar in der Zuckerindustrie Tätigen gewiß, nicht zuletzt auch wegen der übersichtlichen Behandlung der wirtschaftlichen Seite der Weltzuckerfrage.
Chemiker-Zeitung.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloidchemie
der Zuckerindustrie in den letzten 10 Jahren

Von **Erich Gundermann,** Gronau i. Hann. *(Sonderdruck aus Kolloid-Zeitschrift 55, 229, 1931.)* 1931. 12 Seiten. RM. 2.50.

Die Konstitution der Kohlenhydrate

Von **W. N. Haworth,** Professor der Chemie und Direktor des chemischen Instituts der Universität Birmingham. Autorisierte Übersetzung von Dr. phil. W. Ed. Hagenbuch, Basel. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte, Bd. 29.)* VIII, 104 Seiten, mit 8 Abb. und 2 Tafeln. (1932). RM. 8.—, geb. RM. 9.—.

INHALT: I. Einleitende Übersicht über die Reaktionen und die ältere Formulierung der Zucker — II. Einige Eigenschaften der Laktone und ihre Beziehungen zur Ringstruktur — III. Inkonsequenzen in der älteren Formulierung der Zucker und ihrer Methylderivate — IV. Methylierte Laktone und ihre Beziehungen zur Struktur der Zucker — V. Normale Fruktose. Die Verallgemeinerung, daß alle normalen Zucker mit Pyran verwandt sind — VI. Labile oder γ-Zucker und ihre Beziehungen zu Furan — VII. Azetonverbindungen und Zuckerkarbonate — VIII. Die reduzierenden Disaccharide — Laktose, Maltose, Cellobiose, Gentiobiose und Melibiose — IX. Saccharose (Rohzucker) und die Trisaccharide, Raffinose und Gentionose — X. Die Polysaccharide.

Kolloidchemische Technologie

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik. Unter Mitarbeit von über 30 Fachgenossen herausgegeben von Dr. **Raph. Ed. Liesegang,** Frankfurt a. M. 2., vollständig umgearb. Aufl. VIII, 1085 Seiten, mit 376 Abb. u. zahlreichen Tabellen. (1932). RM. 68.—, in Halbleder geb. RM. 72.—.

EINZELAUSGABEN — 8 Teile

Teil 7. 96 Seiten, mit 2 Abbildungen. RM. 6.—

Molkereiprodukte von William Clayton D. Sc. - London — Lipoide von Dr. Bruno Rewald - Hamburg — **Zuckerindustrie von Erich Gundermann-Gronau** (Hann.) — Mehl und Brot von Dr. E. Berliner - Frankfurt a. M. — Bierbrauerei und Kolloidchemie von Fritz Emslander - Regensburg — Pflanzenschutz von Dr. A. Chwala - Wien — Düngemittel von A. Retter, Dipl.-Chemiker, Hamburg.

Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker

Von Prof. Dr. **A. Beythien,** Früher Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden. 2., völlig umgearbeitete Auflage. XXIV, 602 Seiten, mit 15 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1939). RM. 38.—, in Leinen geb. RM. 40.—.

Zweifellos wird die Neuauflage ihren bevorzugten Platz in den behördlichen und privaten Untersuchungsämtern und Laboratorien behaupten und auch in der gesamten Zuckerindustrie wieder wertvolle Dienste leisten.

Abfallstoffe

der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. Von **Emil J. Fischer,** Technischer Chemiker, Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte, Bd. 43.)* (1939). XII, 256 Seiten, mit 22 Abb. im Text. **RM. 14.—, in Leinen geb. RM. 15.—.**

Das Buch wird jedem, der sich über die verschiedenen Möglichkeiten der Verwertung von Abfallstoffen und Nebenprodukten aus den in Frage kommenden Industrien und Gewerben unterrichten will, in fast allen Fällen nicht nur die gewünschte Auskunft, sondern darüber hinaus auch mancherlei wertvolle Anregung geben. Druck und Ausstattung sind gut. **Die Deutsche Zuckerindustrie.**

Nachweis und Bestimmung von Lösungsmitteldämpfen

Von Dr.-Ing. **L. Piatti,** Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte, Bd. 40.)* VIII, 88 Seiten, mit 22 Abb. (1937). RM. 6.50, geb. RM. 7.50.

Katalytische Reaktionen

in der organisch-chemischen Industrie. I. Teil. Von Dr. Ing. **Horst Brückner,** Mühlheim-Ruhr. *(Techn. Fortschrittsberichte, Bd. 22.)* VIII, 168 Seiten, mit 9 Abb. (1930). RM. 13.—, geb. RM. 14.40.

Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse

in Flüssigkeiten. Von Dr. **P. H. Prausnitz,** Jena, u. Dipl.-Ing., Dr. Dr. **J. Reitstötter,** Berlin. *(Wissensch. Forschungsber., Bd. 24.)* XII, 307 Seiten, mit 54 Abb. (1931). RM. 16.65, geb. RM. 18.—.

Adsorptionstechnik

Von Dr.-Ing. **Franz Krczil,** Aussig a. E. *(Technische Fortschrittsberichte, Bd. 34.)* X, 132 Seiten, mit 43 Abb. und 8 Tabellen. (1935). RM. 8.50, geb. RM. 9.50.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig.

b) Der Porenradius in einem regellos orientierten kanalartigen Kapillarsystem.

Besteht das Hohlraumsystem aus Kanälen von zirkularem Querschnitt ($r^2\pi$), die unverzweigt von der Oberfläche zur Unterfläche unter jeden beliebigen Richtungswinkel hindurchführen, so besteht für den Porenradius die Beziehung:

$$r_3 = \sqrt{\frac{24\,\overline{Dd\eta}}{W}} \text{ cm.} \qquad (27)$$

Wir wollen nun sehen, welche Kapillargröße sich nach diesen verschiedenen Formeln aus den experimentellen Daten berechnen läßt.

c) Die Kapillargröße in Kugel- und Kornschüttungen.

Tabelle VII. Kugelschüttungen.

Kugelradius R cm	Äquivalentradius $\overline{\varrho}$ cm	Porenradius r_3 cm
Schüttung von Pb-Kugeln, Fancher und Lewis		
0,050	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$2{,}44 \cdot 10^{-2}$
Schüttung von Glaskugeln, Green und Ampt		
0,0469	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$	$1{,}80 \cdot 10^{-2}$
0,0355	1,45	1,47
0,0249	1,03	1,02
0,0159	0,65	0,66
0,0125	0,51	0,50

Die Messungen von Green und Ampt liefern eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen dem Äquivalentradius und dem Porenradius.

$$\left(\overline{\varrho^2} \cdot \frac{a \cdot \pi}{0{,}525} = \frac{r_3^2 W}{24};\ = a \cdot R^2,\ = Dd\eta\right).$$

Tabelle VIII. Kornschüttungen.

R cm	$\overline{\varrho}$ cm	r_3 cm	$\overline{\varrho}/r_3$
Sandschüttung, Fancher und Lewis			
0,0367	$1{,}50 \cdot 10^{-2}$	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	1,35
0,0357	1,46	1,04	1,40
0,0187	0,76	0,51	1,49
Sandschüttung, Green und Ampt			
0,0412	$1{,}68 \cdot 10^{-2}$	$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	1,34
0,0145	0,55	0,45	1,22
0,0093	0,38	0,29	1,31
Sandschüttung, Seelheim.			
0,0354	$1{,}45 \cdot 10^{-2}$	$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	1,16
0,0249	1,03	0,89	1,16
0,0118	0,49	0,42	1,16
0,0089	0,36	0,30	1,20

Bei den Kornschüttungen ist — wenn man von den Seelheim'schen Messungen absieht — die Übereinstimmung zwischen dem Äquivalentradius und dem Porenradius bei weitem nicht mehr so gut wie bei den Kugelschüttungen.

Sehr wahrscheinlich dürfen wir hier nicht mehr mit dem Faktor 0,525 in der Formel

$$Dd\eta = \frac{a}{0{,}525}\,\overline{A}$$

rechnen, sondern müssen einen größeren Zahlenwert benutzen, wenn man eine Übereinstimmung mit den r_3-Werten erzwingen will. Er müßte etwa 0,8 bis 0,9 betragen. Eine theoretische Begründung existiert jedoch kaum für diesen Wert. Er besitzt nur dann eine formale Berechtigung, wenn man den r_3-Werten einen größeren Wirklichkeitswert beimißt als den Äquivalentradien. Wir glauben, daß diese Bewertung bei den Kornschüttungen berechtigt ist.

d) Porenradius und kapillare Steighöhe in Kornschüttungen.

Seelheim hat bei seinen Versuchen auch die maximale Steighöhe des Wassers in Sandschüttungen bestimmt.

Berechnet man aus der Formel

$$r = \frac{2 \cdot \sigma}{h_{max}} \text{ cm}$$

den Porenradius, so findet man folgende Werte:

Tabelle IX.

Kornradius R cm	Max. Steighöhe h_{max} cm	Porenradius r cm
0,0354	10	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$
0,0249	15	0,98
0,0118	20	0,49

Auch diese Werte stimmen überraschend gut mit den $\overline{\varrho}$- und r_3-Werten überein.

e) Der Radius des kleinsten einbeschriebenen Kreises.

In einer älteren Untersuchung[10]) hatten wir festgestellt, daß auch der Radius des in ein Kugel-4-Eck einbeschriebenen kleinsten Kreises ($\varrho_4 = 0{,}414\,R$) in sehr guter Übereinstimmung mit den r- und r_3-Werten steht.

Diese Übereinstimmung war insofern überraschend, als man nicht annehmen konnte, daß in den dichten Schüttungen Kugelebenen auftreten, die in sinnvoller Weise nur den weniger dichten Packungen zuzuordnen waren.

Rechnete man jedoch mit der Anwesenheit von Kugel-3-Ecks-Ebenen, so hatte der Radius des kleinsten einbeschriebenen Kreises den Wert $\varrho_3 = 0{,}1547\,R$, und die nach dieser Formel berechneten Radien waren viel kleiner als die r- und r_3-Werte.

[10]) E. Manegold und C. Stüber, Kohäsion und Adhäsion in idealen und realen Kugelpackungen, Kolloid-Z. **64**, 12 (1933).

Diese Unstimmigkeit klärt sich jetzt in recht einfacher Weise auf.

Berechnet man aus der schon angeführten Gleichung:

$$\overline{A} = 0{,}525\ R^2 \text{ qm}$$

den Äquivalentradius

$$\overline{\varrho} = \sqrt{\frac{0{,}525}{\pi}\ R^2} \text{ cm},$$

so resultiert $\varrho = 0{,}409\ R$. Dieser Wert ist zahlenmäßig mit dem obigen ϱ_4-Wert fast identisch, aber seine Bedeutung ist eine ganz andere. Er bezeichnet jetzt den Äquivalentradius desjenigen Kreises, der mit dem mittleren Kanalquerschnitt $\overline{A}$ in dichten Kugelpackungen und -schüttungen die gleiche Flächengröße besitzt.

IV.

Die Ableitung einer Filtrationsgleichung.

Es ist nicht unsere Absicht, auf die zahlreichen in der Literatur vorliegenden Filtergleichungen an dieser Stelle einzugehen und sie zu diskutieren. Man findet eine darüber ausführliche Zusammenstellung von W. Siegel im Chemie-Ingenieur Bd. 1, Teil 2.

Wir bringen die Ableitung nur, weil sie in einem gewissen Zusammenhang mit den vorhergehenden Betrachtungen steht und diese abrundet.

1. Die Voraussetzungen.

Es möge sich um eine Flüssigkeit handeln, in der ein fester Stoff suspendiert ist. Während der Filtration setzen sich die suspendierten Teilchen quantitativ auf dem Filter ab und bilden einen „Filterkuchen" wachsender Dicke.

Wir wollen untersuchen, in welcher Weise diese „Kuchenbildung" die Filtration beeinflußt.

Zu dem Zweck machen wir folgende Voraussetzungen:

a) Die Verteilung der Teilchen in der Flüssigkeit soll zeitlich konstant sein.

b) Die treibende Druckdifferenz $(p_e — p_a)$ soll zeitlich konstant sein.

c) Die spezifische Durchlässigkeit des Filters $(Dd\eta)_F$ und des Filterkuchens $(Dd\eta)_K$ soll zeitlich konstant sein.

d) Die Strömung soll dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz folgen.

Folgende Spezialfälle wollen wir diskutieren:

Erstens: Das Filter übt keinen merklichen Filtrationswiderstand aus.

Zweitens: Der Filterwiderstand ist nicht zu vernachlässigen.

2. Die Filtration ohne merklichen Filterwiderstand.

Für jedes Stadium der Filtration gilt die Beziehung:

$$dQ = \frac{(D\,d\,\eta)_K\, F\,(p_e — p_a)}{\eta\,(d_K)_t}\,dt \quad (28)$$

F = Filterfläche in Quadratzentimeter; $(d_K)_t$ = Dicke des Filterkuchens in Zentimeter zur Zeit t; dQ = das im Zeitelement dt filtrierte Flüssigkeitsvolumen.

Ferner gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$n\,(d_K)_t\,F = n_0\,Q \quad (29)$$

n_0 = Teilchenzahl pro Kubikzentimeter der Suspension; n = Teilchenzahl pro Kubikzentimeter des Filterkuchens; Q = Filtrat-Volumen in Kubikzentimeter.

Die Substitution von $(d_K)_t$ in die obige Gleichung und die anschließende Integration liefert:

$$Q = F\sqrt{\frac{2\,(D\,d\,\eta)_K}{\eta}\,\frac{n}{n_0}\,(p_e — p_a)\,t} \text{ ccm}. \quad (30)$$

Statt des Quotienten $\frac{n}{n_0}$ kann man auch den Quotienten der Raumerfüllungen S/S_0 einsetzen.

Die Abhängigkeit der Dicke des Filterkuchens von der Zeit ergibt sich aus:

$$(d_K)_t = \sqrt{\frac{2\,(D\,d\,\eta)_K}{\eta}\,\frac{n_0}{n}\,(p_e — p_a)\,t} \text{ cm}. \quad (31)$$

3. Der Widerstand des Filters ist nicht zu vernachlässigen.

Bezeichnen wir die spezifische Durchlässigkeit des Systems (Filter + Filterkuchen) mit $(Dd\eta)$, so gilt:

$$dQ = \frac{(D\,d\,\eta)\,F\,(p_e — p_a)}{\eta\,[(d_F) + (d_K)_t]}\,\mathrm{dt} \quad (32)$$

Für den Durchfluß durch den Filterkuchen gilt:

$$dQ = \frac{(D\,d\,\eta)_K\,F\,(p_e — p_e')}{\eta\,(d_K)_t}\,dt$$

und für den Durchfluß durch das Filter:

$$dQ = \frac{(D\,d\,\eta)_F\,F\,(p_e' — p_a)}{\eta\,(d_F)}$$

Aus der Kombination dieser drei Gleichungen findet man:

$$(D\,d\,\eta) = \frac{(D\,d\,\eta)_F\,(D\,d\,\eta)_K\,[d_F + (d_K)_t]}{d_F\,(D\,d\,\eta)_K + (d_K)_t \cdot (D\,d\,\eta)_F} \quad (33)$$

Setzt man diesen Wert in die erste Gleichung ein, so resultiert:

$$DQ = \frac{(D\,d\,\eta)_F\,(D\,d\,\eta)_K\,F\,(p_e — p_a)}{\eta\,[d_F\,(D\,d\,\eta)_K + (d_K)_t\,(D\,d\,\eta)_F]} \cdot \mathrm{dt} \quad (34)$$

Berücksichtigt man wieder, daß $(d_K)_t = \frac{Q}{F}\frac{n_0}{n}$ ist, so liefert die Integration:

$$Q = F\frac{n}{n_0}\left[\sqrt{\frac{d^2_F (D\,d\,\eta)^2_K}{(D\,d\,\eta)^2_F} + \frac{2\,n_0 (D\,d\,\eta)_K}{n\cdot\eta}(p_e - p_a)\,t} - \frac{d_F (Dd\eta)_K}{(D\,d\,\eta)_F}\right] \text{ ccm} \tag{35}$$

$$(d_K)_t = \sqrt{\frac{d^2_F (D\,d\,\eta)^2_K}{(D\,d\,\eta)^2_F} + \frac{2\,n_0 (D\,d\,\eta)_K}{n\cdot\eta}(p_e - p_a)\,t} - \frac{d_F (D\,d\,\eta)_K}{(D\,d\,\eta)_F} \text{ cm}, \tag{36}$$

Ist die spezifische Durchlässigkeit des Filters $(Dd\eta)_F$ sehr groß gegen die spezifische Durchlässigkeit des Filterkuchens $(Dd\eta)_K$, so erhält man wieder die unter (2) angegebenen Filtrationsgleichungen (30 und 31).

Aus dieser allgemeinen Filtrationsgleichung lassen sich nun alle Spezialformeln ableiten, wenn man für die spezifische Durchlässigkeit des Filterkuchens die in den vorhergehenden Abschnitten für Kugelpackungen bzw. Kugel- oder Kornschüttungen ermittelten Gleichungen einsetzt.

Ist das nicht möglich, so müssen die Zahlenwerte für $(Dd\eta)_F$, $(Dd\eta)_K$ und n durch Vorversuche ermittelt werden.

Wir sind uns durchaus klar darüber, daß diese theoretischen Filtrationsgleichungen einen ausgesprochenen Modellcharakter besitzen und daß der wirkliche Filtrationsverlauf in den meisten Fällen von der Theorie stark abweicht.

Trotzdem ist der Wert derartiger Modellbetrachtungen nicht zu unterschätzen, da sie uns immer für die tiefere Erforschung der Zusammenhänge eine klare Ausgangsstellung verschaffen, sowohl für das Experiment wie für theoretische Diskussionen.

Zusammenfassung.

Nach Berechnung des mittleren und freien Querschnittes und der Kanallänge in verschiedenen Kugelpackungen werden für die spezifische Durchlässigkeit dieser Packungen Formeln abgeleitet, in die außer einer Strukturkonstanten nur das Quadrat des Kugelradius eingeht.

Diese Formeln werden an Kugel- und Kornschüttungen experimentell geprüft und zur Berechnung eines Äquivalentradius benutzt.

Es zeigt sich, daß bei Kugelschüttungen die berechneten Äquivalentradien sehr gut mit den Radien übereinstimmen, die man nach Bjerrum und Manegold für kanalartige Hohlraumsysteme mit unorientierter Porenstruktur berechnen kann.

Sandschüttungen zeigen ein verschiedenes Verhalten: z. T. ist die Übereinstimmung dieser beiden Porenradien schlecht, z. T. ist sie befriedigend.

Die nach Bjerrum-Manegold berechneten Radien werden hier als zuverlässiger angesehen.

Zum Schluß wird eine allgemeine Filtrationsgleichung abgeleitet, die sich auf viele Spezialfälle anwenden läßt.

* * *

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen zu größtem Dank verpflichtet.

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest.

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, IV.

Die Viskosität der kresolierten Na-Stearatlösungen in Gegenwart von freien Fettsäuren.

Von E. Angelescu und V. Ciortan (Bukarest, Rumänien).[1])

(Eingegangen am 26. Juni 1939)

Die freien Fettsäuren, welche in Wasser praktisch unlöslich sind, lösen sich merklich in wässerigen Seifenlösungen. Dieser Effekt der Löslichkeit ist mit der Fähigkeit der Fettsäuren zur Bildung von Adsorptionskomplexen mit ihren Alkalisalzen in Zusammenhang zu bringen. In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten, die diese Adsorptionskomplexe behandeln und in denen festgestellt wird, daß ihre Anwesenheit einschneidende Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Seifenlösungen zur Folge hat. Am deutlichsten wird dies merkbar bei den Kolloideigenschaften, darunter am stärksten bei der Gelatinierungskraft.

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

Donnan konnte in seinen Arbeiten mit Potts[2]) und White[3]) feststellen, daß die in den freien Fettsäuren gelösten Seifen sich beim Abkühlen wie Gele verhalten. Anderseits erwähnt Hahne[4]) bei seinen Untersuchungen über die Gelatinierung von Natrium-Oleatlösungen in Gegenwart von Fremdstoffen die starke Gelatinierungskraft der Ölsäure. Diese gelbildende Wirkung, welche die freien Fettsäuren auf Seifen ausüben, ist im übrigen schon seit langem bekannt und besitzt auch — bei der industriellen Herstellung der Seifen — praktische Bedeutung.

Diese Wirkung der freien Fettsäuren zeigt, daß durch die Bildung der Seife—Fettsäure-Komplexe der lyophile Charakter der Seifen geänder und eine Vergrößerung der kolloiden Teilchen hervorgerufen wird.

Aus den Hypothesen, die sich im Verlauf unserer Untersuchungen über die kresolierten Seifen ergaben, und den bis jetzt erhaltenen Versuchsergebnissen[5]) läßt sich der Schluß ziehen, daß uns in der Beobachtung der Gestalt der Viskositätskurven ein geeignetes Mittel zur Aufklärung der komplexen Natur der Kolloidteilchen der Seifen gegeben ist. Wir haben uns deshalb entschlossen, wässerige Lösungen von Natriumstearat—Fettsäure-Gemischen unter diesem Gesichtspunkt zu untersuchen.

Versuchsergebnisse.

I. Orthokresol.

Tabelle I. Na-Stearat 0,125 n + freie Säure 0,0125 n.

o-Kresol-Konzentration	Stearinsäure η 60°	50°	o-Kresol-Konzentration	Palmitinsäure η 60°	50°
—	1,305	1,321	—	1,301	1,322
1,376	1,442	1,567	1,255	1,414	1,504
1,512	1,428	1,525	1,503	1,412	1,485
2,278	1,434	1,481	2,809	1,446	1,518
5,312	1,575	1,679	5,545	1,573	1,616
7,898	1,712	1,797	7,860	1,704	1,778
11,106	2,019	2,157	10,481	1,962	2,097

Tabelle III. Na-Stearat 0,15 n + freie Säure 0,015 n. Tabelle IV

—	1,378	1,397	—	1,375	1,417
1,379	1,690	2,060	1,294	1,632	1,944
1,418	1,702	2,069	1,465	1,629	1,939
2,038	1,607	1,764	2,658	1,561	1,630
2,675	1,577	1,643	5,304	1,706	1,715
5,333	1,674	1,733	7,857	1,845	1,937
7,498	1,821	1,900	10,381	2,127	2,279
10,687	2,156	2,310			

Tabelle V. Na-Stearat 0,175 n + freie Säure 0,0175 n. Tabelle VI

—	1,476	1,500	—	1,470	1,502
1,368	2,242	3,385	1,332	2,047	2,931
2,158	1,934	2,373	1,380	2,043	2,851
2,842	1,825	1,991	2,822	1,765	1,925
5,288	1,825	1,905	5,329	1,807	1,874
8,027	2,083	2,157	8,088	2,053	2,162
10,344	2,327	2,502	10,651	2,329	2,509

Tabelle VII. Na-Stearat 0,225 n + freie Säure 0,0225 n. Tabelle VIII

—	1,760	—	—	1,704	1,974
1,046	6,648	gel.	1,319	5,178	12,52
1,457	7,501	s. groß	2,569	3,529	5,625
2,753	3,863	6,160	5,147	2,382	2,556
5,216	2,410	2,614	7,732	2,581	2,764
7,884	2,644	2,836	9,916	2,884	3,150
10,623	3,025	3,315			

[2]) Donnan und Potts, Kolloid-Z. **7**, 208 (1910).

[3]) Donnan und White, J. Amer. chem. Soc. **33**, 1668 (1911).

[4]) Hahne, Z. dtsch. Oel- u. Fett-Ind. **45**, 245 ff. (1925); Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Dresden und Leipzig 1932), 308.

[5]) E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247 und 336 (1930); E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **82**, 164, 304 (1938).

In einer auf dem „Congrès International de Chimie" in Madrid vorgetragenen Mitteilung[6]) hat der eine von uns bereits ein erstes Ergebnis veröffentlicht, das die Viskosität einer 0,2normalen Natriumstearatlösung, welche einen Überschuß von 0,02 Mol freier Stearinsäure enthielt, betraf. Dabei konnte gezeigt werden, daß dieser Überschuß eine deutliche Überhöhung des Viskositätsmaximums zur Folge hatte. Diese Beobachtungen konnten durch Untersuchung des Einflusses der Stearatkonzentration, der Wirkung der verschiedenen Kresolisomeren und anderer Fettsäuren, wie Palmitin- und Ölsäure, auf die Viskosität dieser Lösungen vervollständigt werden[7]).

Bei allen Versuchen wurde das gleiche Mengenverhältnis von Natriumstearat zu überschüssiger freier Fettsäure eingehalten (10 Mol Stearat zu 1 Mol freier Säure).

Setzt man zu einer Lösung von Natriumstearat eine andere Säure als die Stearinsäure, also beispielsweise Palmitin- oder Ölsäure, so ist anzunehmen, daß die Wirkung dieses Zusatzes sich anders äußern wird, da sich ja die Base zwischen die beiden verschiedenen Säuren teilt und so eine Seife (Natriumpalmitat oder -oleat) bildet, die weniger ausgesprochene Kolloideigenschaften zeigt. Wenn man die mit Seifengemischen (vgl. III. Mitteilung) erhaltenen Ergebnisse zu Rate zieht, ist zu erwarten, daß beim Zusatz einer fremden Säure zwei einander entgegengesetzte Effekte auftreten werden: einmal wird die Bildung des Säure-Seifen-Komplexes eine Erhöhung des Viskositätsmaximums zur Folge haben, wohingegen anderseits die Anwesenheit der in dem System vorhandenen niederen Seife das Maximum in der Viskositätskurve erniedrigen wird. Diese beiden Effekte können sich gegenseitig aufheben. Diese Komplikation erschwert die Auswertung der durch Zusatz fremder Säuren erhaltenen Ergebnisse außerordentlich, so daß wir aus ebendem Grunde derartigen Versuchen nicht den gleichen Platz eingeräumt haben, wie denjenigen, bei welchen mit Stearinsäure gearbeitet wurde.

Wir haben unser Hauptaugenmerk auf die 0,2 n-Lösungen gerichtet. Die hierhergehörigen Resultate sind in den Tabellen IX, XV und XX besonders angeführt.

Tabelle IX. Na-Stearat 0,2 n + freie Säure 0,02 n.

Stearinsäure			Palmitinsäure			Ölsäure		
o-Kresol-Konzentrat.	η 60°	50°	o-Kresol-Konzentrat.	η 60°	50°	o-Kresol-Konzentrat.	η 60°	50°
—	1,575	1,710	—	1,569	1,600	—	1,567	1,575
1,320	3,349	6,605	1,291	2,972	5,383	1,394	2,756	4,651
1,577	3,460	6,727	1,366	3,027	5,671	1,529	2,740	4,537
1,771	3,301	5,931	1,570	3,000	5,410	2,845	2,166	2,713
1,882	3,154	5,418	2,762	2,287	2,904	5,247	2,021	2,127
2,671	2,380	3,078	5,069	2,003	2,106	8,293	2,343	2,497
5,199	2,021	2,125	7,687	2,252	2,382	10,668	2,662	2,909
7,698	2,267	2,401	9,418	2,494	2,657			
10,307	2,587	2,818						

II. Metakresol.

Tabelle X.
Na-Stearat 0,1 n + Stearinsäure 0,01 n.

m-Kresol-Konzentration	η 60°	50°
—	1,244	1,264
1,439	1,333	1,392
2,860	1,385	1,434
5,158	1,537	1,555
7,900	1,801	1,975

Tabelle XI.
Na-Stearat 0,125 n + Stearinsäure 0,0125 n.

m-Kresol-Konzentration	η 60°	50°
—	1,305	1,321
1,536	1,533	1,802
2,778	1,507	1,623
5,244	1,648	1,741
7,764	1,986	2,204
11,552	2,561	2,965

[6]) E. Angelescu, Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada, Tomo II (Madrid 1934).

[7]) Einige von diesen Ergebnissen wurden bereits in einer kurzen Mitteilung in der Academie des Sciences de Roumanie, C. R. Acad. Sci. **1**, 72 (1936) veröffentlicht. Wir haben diese Daten nochmals gebracht, da die erwähnte Mitteilung nicht referiert worden ist und auch, um einen Gesamteindruck zu geben und allgemeinere Schlüsse ziehen zu können.

Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse führt zu einigen interessanten Schlußfolgerungen, die im folgenden ausgeführt sind.

Lösungen ohne Kresolzusatz: Der Zusatz von freier Säure zu einer Lösung von Natriumstearat hat, bei Abwesenheit von Kresol, keinen merklichen Einfluß auf die Viskosität, was besonders für verdünnte Lösungen gilt. Die Viskosität des Gemischs entspricht etwa der einer Stearatlösung von einer Konzentration, die sich aus der Summe der Salzkonzentration und der der freien Säure zusammensetzt. Um diese Feststellung deutlicher zu machen, sind in der Tabelle XXI die Viskositäten der ursprünglichen Lösungen ohne Kresolzusatz zusammengestellt. Außerdem finden sich in der Tabelle Viskositätswerte, die durch Interpolation der in der II. Mitteilung veröffentlichten Ergebnisse gefunden wurden und die sich auf Stearatlösungen von einer Normalität entsprechend den Stearat-Säure-Gemischen beziehen. Zu Anfang einer jeden Kolonne ist die Gesamtnormalität, also Stearat + freie Säure, gegeben.

Die Werte in Tabelle XXI zeigen außerdem, daß bei Anwendung der verschiedenen Säuren

Tabelle XII.
Na-Stearat 0,15 n + Stearinsäure 0,015 n.

m-Kresol-Konzentration	η 60°	50°
—	1,378	1,397
1,576	1,986	2,890
2,459	1,831	2,216
5,128	1,861	2,033
7,586	2,287	2,600
10,192	2,740	3,219

Tabelle XIII.
Na-Stearat 0,175 n + Stearinsäure 0,0175 n.

m-Kresol-Konzentration	η 60°	50°
—	1,476	1,500
1,385	3,115	6,431
1,682	3,240	6,500
2,741	2,537	3,706
5,194	2,232	2,623
7,678	2,742	3,220
9,810	3,184	3,815

Tabelle XIV.
Na-Stearat 0,225 n + Stearinsäure 0,0225 n.

m-Kresol-Konzentration	η 60°	50°
—	1,760	—
1,563	11,21	—
1,773	12,09	—
2,896	7,492	18,70
5,243	4,486	6,460
7,793	4,468	5,801
10,341	4,849	6,094

Tabelle XV. Na-Stearat 0,2 n + freie Säure 0,02 n.

Stearinsäure			Palmitinsäure			Ölsäure		
m-Kresol-Konzentrat.	η 60°	50°	m-Kresol-Konzentrat.	η 60°	50°	m-Kresol-Konzentrat.	η 60°	50°
—	1,575	1,710	—	1,569	1,600	—	1,567	1,575
1,444	5,127	—	1,565	4,631	10,45	1,619	3,845	8,439
1,617	5,771	16,53	1,720	4,627	10,30	2,703	3,450	6,069
1,769	5,908	16,99	2,637	3,837	7,116	5,163	2,841	3,595
1,966	5,611	15,25	5,102	2,853	3,595	8,469	3,464	4,382
2,726	4,083	7,928	7,924	3,426	4,218			
5,214	2,916	3,698	10,050	3,847	4,712			
7,461	3,293	4,054						
10,117	3,833	4,684						

III. Parakresol.

Tabelle XVI.
Na-Stearat 0,1 n + Stearinsäure 0,01 n.

p-Kresol-Konzentration	η 60°	50°
—	1,244	1,264
1,496	1,375	1,541
2,705	1,400	1,464
4,940	1,519	1,586
5,649	1,567	1,663
6,013	1,615	1,733
10,075	2,160	2,483

Tabelle XVII.
Na-Stearat 0,125 n + Stearinsäure 0,0125 n.

p-Kresol-Konzentration	η 60°	50°
—	1,305	1,321
1,414	1,638	2,218
1,510	1,674	2,270
2,850	1,587	1,762
4,660	1,660	1,792
6,930	1,970	2,228
9,062	2,329	2,727

Tabelle XVIII.
Na-Stearat 0,15 n + Stearinsäure 0,015 n.

p-Kresol-Konzentration	η 60°	η 50°
—	1,378	1,397
1,585	2,214	3,968
1,658	2,290	4,130
2,716	2,029	2,766
4,950	2,002	2,280
7,541	2,465	2,954
9,712	2,867	3,469

Tabelle XIX.
Na-Stearat 0,175 n + Stearinsäure 0,0175 n.

p-Kresol-Konzentration	η 60°	η 50°
—	1,476	1,500
1,431	3,783	9,844
1,666	4,013	10,87
1,809	3,938	10,28
2,630	3,283	6,595
5,183	2,633	3,422
7,837	3,148	3,989
10,908	3,616	4,474

Tabelle XX. Na-Stearat 0,2 n + freie Säure 0,02 n.

Stearinsäure p-Kresol-Konzentration	η 60°	η 50°	Palmitinsäure p-Kresol-Konzentration	η 60°	η 50°	Ölsäure p-Kresol-Konzentration	η 60°	η 50°
—	1,575	1,710	—	1,569	1,600	—	1,567	1,575
1,363	6,543	22,34	1,537	5,285	16,34	1,453	4,553	11,89
1,919	8,006	32,36	1,831	5,946	20,34	1,800	5,000	13,95
2,728	6,255	18,27	2,770	5,140	13,19	2,871	4,523	10,26
5,235	3,765	5,549	5,282	3,676	5,400	5,529	3,617	5,148
7,790	4,158	5,579	8,039	4,077	5,450	8,092	4,047	5,389
9,917	4,418	5,715	10,721	4,293	5,480	10,346	4,309	5,537

Tabelle XXI. Viskosität der Na-Stearatlösungen in Gegenwart von freien Säuren, ohne Kresol.

Freie Säure	Temp.	0,11 n	0,1375 n	0,165 n	0,1925 n	0,22 n	0,2475 n
Ohne Säure*) .	60°	1,22	1,28	1,35	1,43	1,55	—
Stearinsäure . .	60°	1,244	1,305	1,378	1,476	1,575	1,760
Palmitinsäure .	60°	—	1,301	1,375	1,470	1,569	1,704
Ölsäure	60°	—	—	—	—	1,567	—
Ohne Säure*) .	50°	1,23	1,30	1,37	1,49	—	—
Stearinsäure . .	50°	1,264	1,321	1,397	1,500	1,710	gel.
Palmitinsäure .	50°	—	1,322	1,417	1,502	1,600	1,974
Ölsäure	50°	—	—	—	—	1,575	—

*) Die angegebenen Werte sind durch Interpolation aus den in der II. Mitteilung, Kolloid-Z. **82**, 164 (1938) mitgeteilten Ergebnissen erhalten.

(Stearin-, Palmitin- oder Ölsäure) keine merklichen Unterschiede auftreten. Höchstens kann man bei den konzentrierteren Lösungen einen schwachen Unterschied in der Wirkung der einzelnen Säuren feststellen: Von der Normalität 0,2 an erhöhen die Säuren die Viskosität in der Reihenfolge: Ölsäure < Palmitinsäure < Stearinsäure.

Der Einfluß der Temperatur macht sich erst bei konzentrierteren Lösungen bemerkbar.

Man kann die Gesamtheit dieser Erscheinungen deuten, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Komplex Stearat + Säure, wenn auch mit seinem Auftreten eine Teilchenvergrößerung verknüpft ist, doch weniger löslich und von stärker hydrophobem Charakter ist als das Stearat allein.

Lösungen mit Kresolzusatz: Die Wirkungen, die die drei Säuren im einzelnen auf die Viskosität der Stearate und freie Säure enthaltenden Lösungen ausüben, lassen sich sehr sauber durch Zusatz von Kresol voneinander unterscheiden. Sonst kaum wahrnehmbare Unterschiede werden bei Anwesenheit von Kresol ganz ungeheuer vergrößert. Um diese Wirkung besonders deutlich zu machen, ist in den Fig. 1, 2 und 3 die Änderung der Viskosität von 0,2 n Stearatlösungen, die noch 0,02 Mol freie Säure enthalten, als Funktion der Kresolkonzentration aufgetragen. Die Werte sind den Tabellen IX, XV und XX entnommen.

Ein Vergleich der Viskositätskurven für die verschiedenen Säuren führt zu einer Feststellung von äußerster Wichtigkeit: Die Unterschiede zwischen der Wirkung der drei Säuren sind nur im Gebiet des Viskositätsmaximums deutlich

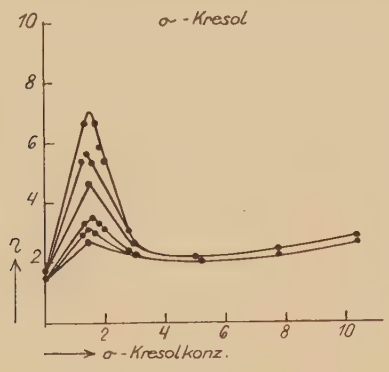


Fig. 1

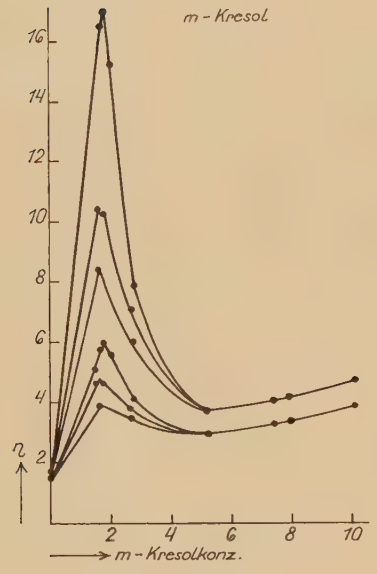


Fig. 2

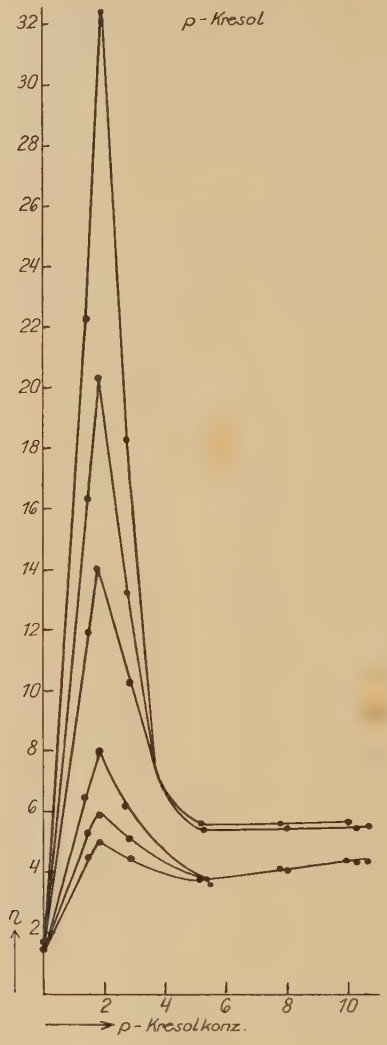


Fig. 3

ausgeprägt, also nur in dem Bereich, in dem die Solvatation der Kolloidteilchen eine wesentliche Rolle spielt. Im Gebiet der linearen Änderung findet sich kein Unterschied. Von einer Kresolkonzentration von 5 Proz. an überlagern sich die Kurven und entsprechen etwa der Viskosität einer Stearatlösung, deren Konzentration gleich der Summe der Salz- und der Säure-Konzentration ist. Diese Beobachtung kann man nicht nur an 0,2 n Lösungen, sondern auch bei anderen Konzentrationen machen, wenigstens was die Stearin- und die Palmitinsäure betrifft, mit denen bei diesen Versuchen gearbeitet wurde.

Diese Beobachtung bestätigt nochmals die bereits in früheren Arbeiten gezogene Schlußfolgerung, daß die Viskosität von ihrem Minimalwert an nicht durch die Natur der gelösten Molekeln bedingt ist, sondern allein durch ihre Zahl. In Übereinstimmung mit den von uns im Laufe unserer Untersuchungen über die kresolierten Seifen aufgestellten Hypothesen läßt sich die Überlagerung der Kurven nur so deuten, daß man annimmt, daß sowohl die freie Säure, wie auch das Stearat bis zu Molekeln dispergiert werden, die die Viskosität unabhängig und additiv beeinflussen. Eine Differenz von zwei CH_2-Gruppen, wie im Falle der Palmitin- und der Stearinsäure, oder ein Plus von einem Natriumatom — wie zum Beispiel bei Stearat und Stearinsäure — wird in dem System unter den Bedingungen der molekularen Zerteilung nicht mehr merklich. Dies führt weiterhin zu der Folgerung, daß die Staudinger'sche Methode der Molekulargewichtsbestimmung auf Grund von Viskositäts-

daten unter diesen Bedingungen nicht mehr empfindlich genug ist.

Vergleicht man nun die Viskositätskurven von 0,02 Mol freier Säure auf 0,2 Mol Stearat enthaltenden Lösungen, mit denen der analogen säurefreien Systeme (vgl. hierzu die Daten in den Tabellen IV, XI und XVII in der II. Mitteilung, Kolloid-Z. **82**, 164, 1938), so kann man feststellen, daß die Stearinsäure eine starke Erhöhung des Viskositätsmaximums bewirkt, während die Wirkung der Palmitinsäure sehr schwach ist und die Ölsäure endlich gar eine Abflachung des Maximums hervorruft.

Man kann diese Beobachtung deuten, indem man der bereits in der Einleitung erwähnten Bildung einer Seife Rechnung trägt, die auf das Maximum der Viskosität einen deutlich erniedrigenden Einfluß ausübt (vgl. III. Mitteilung). Aus dem Vergleich der Wirkungen läßt sich schließen, daß die depressive Wirkung auf das Maximum der Viskosität beim Oleat größer sein muß als beim Palmitat.

Was nun die Wirkung des Kresolzusatzes auf die Viskosität der Säure-Seifen-Gemische anlangt, so ist ein enormer Unterschied zwischen den verschiedenen Isomeren festzustellen. So ergibt das Para-Kresol das am deutlichsten ausgeprägte Viskositätsmaximum, als nächstes kommt das Metakresol, während die Orthoverbindung das am wenigsten ausgeprägte Maximum bewirkt. Dieser Unterschied in der Wirkung der drei Isomeren kommt bei den Säure-Stearat-Komplexen viel deutlicher zum Ausdruck als bei dem Stearat allein, woraus erhellt, daß bei den Komplexen die Lyosorption eine noch größere Rolle spielt.

Zu dem gleichen Schluß kommt man bei der Betrachtung des Temperatureinflusses, der sich bei einer Erhöhung um 10° sehr stark bemerkbar macht, zumal, wenn Parakresol anwesend ist. So erhöht sich zum Beispiel, bei einer 0,2 Mol Stearat und 0,02 Mol Säure enthaltenden Lösung das Viskositätsmaximum bei Gegenwart von Parakresol von 8 bei 60° auf 32,35 bei 50°. Bei Anwesenheit von Orthokresol ist dieser Effekt viel geringer, es findet ein Ansteigen nur von 3,5 auf 6,9 statt. Auch der Einfluß der Temperatur ist im Bereich der Viskositätsmaxima am deutlichsten ausgeprägt, also gerade in dem Gebiet, in welchem die Lyosorption die Hauptrolle spielt.

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Wirkung der Kresole auf die Komplexe: Stearat + überschüssige Säure durchaus derjenigen entspricht, die sie auf die reinen Seifen ausüben. Der Komplex Stearat + Säure, der stärker hydrophob ist als das Stearat allein, muß noch empfindlicher als dieses auf die Anwesenheit des Kresols reagieren und wird noch merklichere Änderungen der Struktur und der Lyosorption erleiden. Die Struktur der solvatisierten Komplexe wird sehr zart und damit sehr empfindlich sein gegenüber Änderungen der Versuchsbedingungen, wie Konzentration und Temperatur. Die bemerkenswerten Unterschiede in der Wirkung der drei Isomeren müßten einer verschiedenen Anordnung ihrer Dipole zuzuschreiben sein, wie wir bereits in der II. Mitteilung annahmen. Für die Meta-, und vor allem für die Para-Verbindung wird die Anordnung der Dipole in einer Weise erfolgen, daß das elektrische Moment der Molekülmassen (Massenmomente nach Wo. Ostwald) merklich erhöht wird.

Endlich zeigen die mit Lösungsgemischen aus Stearat und freier Säure erhaltenen Ergebnisse noch einmal, daß in der Zugabe von Kresol ein geeignetes, sehr wirkungsvolles Hilfsmittel zur Verfügung steht, welches ermöglicht, in Seifenlösungen die Anwesenheit dispersionsfähiger Kolloidteilchen von starker Lyosorption nachzuweisen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Viskosität von Natriumstearatlösungen bei Anwesenheit eines Überschusses an freier Säure und Kresol untersucht. Aus der Gesamtheit der erhaltenen Ergebnisse lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei Abwesenheit von Kresol übt der Zusatz eines Überschusses an freier Säure zu einer Stearatlösung im Verhältnis: 1 Mol Säure auf 10 Mol Stearat keine merkliche Wirkung auf die Viskosität aus. Die Viskosität des Gemisches ist bei den verschiedenen untersuchten Säuren nahezu die gleiche (Stearin-, Palmitin- und Ölsäure) und entspricht etwa der Viskosität einer Natriumstearatlösung, deren Konzentration gleich der Summe aus Salz- und Säuregehalt ist. Der Einfluß der Natur der Säure oder der Temperatur wird erst bei hinreichend hohen Konzentrationen merklich.

2. Durch Kresolzusatz läßt sich eine saubere Unterscheidung der drei untersuchten Säuren bewirken: Viskositätsunterschiede, die sich ohne Kresol kaum wahrnehmen lassen, werden bei Hinzufügung von Kresol sehr stark vergrößert.

3. In qualitativer Hinsicht ist das Verhalten der Stearat-Säure-Gemische bei Anwesenheit von Kresol dem des reinen Stearats analog. Man er-

hält Viskositätskurven mit einem deutlich ausgeprägten Maximum, sobald mit hinreichend konzentrierten Lösungen oder bei entsprechend niedrigen Temperaturen gearbeitet wird.

4. Ein Überschuß von Stearinsäure bewirkt eine starke Erhöhung des Viskositätsmaximums, ein Zusatz von Palmitinsäure hat nur eine sehr schwache Wirkung in der gleichen Richtung, während ein Überschuß an Ölsäure das Viskositätsmaximum einer reinen Stearatlösung erniedrigt. Dieser Unterschied im Verhalten der drei Säuren läßt sich einerseits deuten, indem man die verschiedene Länge der Kohlenwasserstoffketten der Säuren berücksichtigt und weiterhin, indem man beachtet, daß sich bei Anwesenheit noch anderer Säuren als der Stearinsäure eine Seife bildet, die auf das Maximum der Viskosität erniedrigend wirkt.

5. Die Unterschiede in der Wirkung der verschiedenen Säuren sind nur im Gebiet des Viskositätsmaximums deutlich ausgeprägt. Im Gebiet der linearen Viskositätsänderung (von einem Kresolgehalt von 5 Proz. an) beeinflussen Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure die Viskosität in der gleichen Weise und ihre Wirkung ist identisch mit der einer gleichen Anzahl von Natriumstearatmolekeln. Diese Beobachtung stützt die Hypothese, daß von einem Kresolgehalt von 5 Proz. an die Seife sich in einem Zustand maximaler Dispersion befindet. Von diesem Punkte an scheint die Viskosität mehr durch die Zahl der gelösten Molekeln, als durch ihre Natur bestimmt zu werden.

6. Hinsichtlich des Einflusses, den die Konstitution des Kresolisomeren ausübt, lassen sich die gleichen Feststellungen machen wie für die reinen Seifen; nur sind die Unterschiede in der Wirkung der drei Isomeren auf die Stearat-Stearinsäure-Komplexe noch wesentlich deutlicher, als auf das Stearat allein. Das deutet darauf hin, daß bei diesen Komplexen die Lyosorption eine viel bedeutendere Rolle spielt. Die stärker hydrophoben Stearat-Stearinsäure-Komplexe sind in Gegenwart von Kresol einer starken Lyosorption fähig. Diese Lyosorption steigt bei den verschiedenen Isomeren in der Reihenfolge Ortho-, Meta-, Paraverbindung steil an.

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Ergebnisse zeigen nochmals, daß die Zugabe von Kresol durch die auf diese Weise hervorgerufenen Viskositätsänderungen ein brauchbares und sehr wirkungsvolles Hilfsmittel darstellt, um in einer Seifenlösung das Auftreten von dispersionsfähigen Kolloidteilchen von starker Lyosorption nachzuweisen.

Aus dem Indischen Institut für Wissenschaften, Abteilung für allgemeine Chemie, Bangalore/Indien.

Aktivierung und reinigende Eigenschaften von Fullererde.

6. Teil[1])

Adsorption von färbenden Bestandteilen durch Fullererde bei der Entfärbung von Ölen.

Von B. S. Kulkarni und S. K. K. Jatkar (Bangalore, Indien).[2])

(Eingegangen am 25. Juli 1939)

Einleitung:

Obwohl es bekannt ist, daß Fullererde eines der stärksten Adsorbentien, sowohl in wässerigem wie in nichtwässerigem Medium, ist, ist die wahre Natur ihrer adsorbierenden Wirkung noch nicht Gegenstand einer systematischen Untersuchung gewesen. Die allgemeine Meinung der meisten Forscher ist, daß Oberflächen- und Kapillareffekte die Grundlagen für diese adsorbierende Wirkung sind. Neumann und Kober[3]) fanden, daß bei der Entfärbung von pflanzlichen Ölen und öligen Lösungen organischer Farbstoffe die Gestalt der Bleichkurven, die mit deutschen Erden erhalten wurden, mit den allgemeinen oder Boedeker-Adsorptionsisothermen übereinstimmten. Ähnliche Ergebnisse werden von Kobayashi und Yemamoto[4]), die mit verschiedenen Petroleumdestillaten arbeiteten, und auch von Schultze[5]) im Verlauf seiner Untersuchung über die Dehydratisierung von Bleicherden berichtet.

Physikalische Adsorption hat auch Eckart[6]) durch seine gesamten Untersuchungen über Bleicherde angenommen.

---

[1]) Die vorangehenden Teile sind im J. Indian Inst. Sci. Ser. A **20**, 15, 111, 119 (1937); Ser. A **21**, 1, 489 (1938) erschienen.

[2]) Übersetzt von W. Mischke (Leipzig).

[3]) Neumann und Kober, Z. angew. Chem. **40**, 337 (1929).

[4]) Kobayashi und Yemamoto, J. Soc. chem. Ind. Japan **11**, 428 (1930).

[5]) Schultze, Z. angew. Chem. **49**, 74 (1936).

[6]) Eckart und Wirzmüller, Die Bleicherde (1925), und auch die vielen anderen Arbeiten Eckart's über diesen Gegenstand in der Z. angew. Chem. und der Seifensieder-Ztg.

Das Fehlen stöchiometrischer Beziehungen zwischen Adsorbens und Adsorbat, die Unabhängigkeit der Reaktion von der verschiedenen Zusammensetzung der Erde und von der Temperatur und die Adsorbierbarkeit offensichtlich chemisch nicht reaktionsfähiger Substanzen, all das weist auf eine rein physikalische Adsorption hin. Es gibt jedoch auch eine Reihe von Tatsachen, die darauf hinweisen, daß chemische Wirkungen nicht zu vernachlässigen sind. J. Langmuir[7]) hat die chemischen Seiten der Adsorption betont, indem er darauf hinwies, daß Atome und Moleküle auf der festen Oberfläche nicht notwendigerweise ihre chemische Reaktionsfähigkeit verlieren. Stadnikoff[8]), der zwischen verschiedenen Typen der Adsorption unterscheidet, erwähnt die „chemische Adsorption", die quantitativ durch das Massenwirkungsgesetz ausgedrückt werden kann. Folge und Olin[9]) forderten gleichzeitige Adsorption und zeolithische Wirkung, wobei die Erde als Kalziumzeolith wirkt.

Die vorangehenden Untersuchungen der Verfasser haben gezeigt, daß ein enger Zusammenhang besteht zwischen dem Wasserstoffionenaustausch der Erde im wässerigen Medium und ihrer Aktivierung und entfärbenden Kraft in pflanzlichen Ölen, daß die Montmorillonitstruktur für die Aktivität wichtig ist und daß die entfärbende Kraft meist davon abhängt, daß die Erde als Wasserstoffionenaustauscher fungiert. Hofmann und Mitarbeiter[10]) haben gezeigt, daß die entfärbende Wirkung der Erde den beiden ersetzbaren Wasserstoff- und Aluminiumionen in der Erde zuzuschreiben ist.

Ob die verschiedenen Adsorptions- und chemischen Effekte, die sowohl in wässerigem als auch in nichtwässerigem Medium beobachtet werden, unter dem Namen Adsorption zusammengefaßt werden können und ob einige davon mit der Boedeker'schen Annahme über die Adsorption übereinstimmen, ist eine Frage, die weitere Untersuchung erfordert. Obwohl das Problem dadurch kompliziert wird, daß möglicherweise die Erde in wässerigem und nichtwässerigem Medium verschieden reagiert, kann doch nicht geleugnet werden, daß viele gemeinsame und analoge Eigenschaften im Verhalten der Erde in verschiedenen Medien bestehen müssen. Die Beziehung der verschiedenen Eigenschaften der Erde in verschiedenen Medien erfordert eine systematische Untersuchung in jedem Medium mit verschiedenen Erden. Ein Anfang ist in der vorliegenden Untersuchung über die Natur der Adsorption von färbenden Bestandteilen in Safflower-Öl durch einige aktivierte indische Fullererden gemacht worden.

[7]) J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 (1918).
[8]) Stadnikoff, Kolloid-Z. **31**, 19 (1922).
[9]) Folge und Olin, Ind. Engng. Chem. **25**, 1069 (1933).
[10]) Hofmann und Mitarbeiter, Z. angew. Chem. **47**, 539 (1934).

Experimentelles:

Methodik: Die angewandte Untersuchungsmethodik bestand darin, daß die entfärbende Wirkung verfolgt wurde, wenn wachsende Mengen der aktivierten Erden mit einer Ölprobe verrührt wurden, in denen die Farbstoffkonzentration ebenfalls variiert wurde. Die zur Entfärbung verwandten Erden waren dieselben, wie sie in den vorangehenden Arbeiten beschrieben wurden: Jodhpur-Erden I, II und III, Heimat-Erde IV, CP.-Erde V, die vorher durch Digerieren mit Chlorwasserstoffsäure aktiviert und durch ein 100-Maschen-Sieb gesiebt wurden. Das benutzte gefärbte Öl war eine Probe von säurefreiem Safflower-Öl aus Bijapur, das etwa 16,7 Lovibond-Einheiten an gelber Farbe zeigte.

Die früheren Farbmessungen wurden mit dem Lovibond-Tintometer ausgeführt. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von weißem Licht eine fast lineare Beziehung besteht zwischen dem Logarithmus der Lovibond-Zahlen und dem Prozentgehalt an ursprünglichem Farbstoff. Diese Beziehung konnte durch die Gleichung:

$$L_1 - L_2 = e^{K \cdot c_1} - e^{K \cdot c_2}$$

ausgedrückt werden, worin L die Lovibond-Zahl, c die Konzentration und K eine Konstante bedeuten. Unsere früheren Ergebnisse zeigten eine umgekehrte Proportionalität zwischen dem Bleichwert und dem p_H des Extraktes, der erhalten wurde, indem die Erde mit einer Natriumchloridlösung geschüttelt wurde. Die überraschende Beziehung zwischen dem p_H und der Aktivität der Erde ist durch die Tatsache erklärt worden, daß das p_H des Extraktes ein Maß für den Gehalt an austauschbaren Wasserstoffionen in der Erde ist, und gerade dieser Wasserstoffionengehalt scheint für die Aktivität einer Erde verantwortlich zu sein.

Die Proben mit verschiedener Farbstoffkonzentration wurden dadurch erhalten, daß ein bekanntes Volumen gefärbten Öles mit farblosem Erdnußöl vermischt wurde.

Entfärbung: Die Entfärbungsversuche wurden sorgfältig ausgeführt, indem ein be-

stimmtes Volumen der Ölmischung bei 90—95° mit einer abgewogenen Menge der Erde verrührt wurde. Nach 15 Minuten Umrühren wurde das Öl heiß abfiltriert. Die Zeitintervalle für das Erhitzen, Entfärben und Filtrieren wurden konstant gehalten.

Farbbestimmungen: Vorläufige Untersuchungen über Farbmessungen mit dem Lovibond-Kolorimeter zeigten, daß die Messungen zu roh waren, als daß sie für eine befriedigende Bestimmung der Adsorptionsisothermen Verwendung finden konnten. Der erwünschte Grad an Genauigkeit wurde daher durch die Verwendung eines Pulfrich-Photometers sichergestellt. Die Methode bestand darin, daß die relativen Intensitäten der durch die Untersuchungsprobe durchgelassenen Lichtmenge geeigneter Wellenlänge, bezogen auf das ursprüngliche Öl von gleicher Schichtdicke, bestimmt wurden. Die folgende Tabelle gibt die Änderungen der Intensität für verschiedene Wellenlängen (mit Hilfe der Lichtfilter erhalten) an, soweit eine Adsorption möglich war. Die Intensitäten sind ausgedrückt als Prozent der Gesamtintensität der durch das farblose Öl durchgelassenen Lichtmenge.

Man wird aus den Ergebnissen (Tabelle I), die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind, ersehen, daß von den drei geeignetenWellenlängen, nämlich 4300, 4700 und 5000 Å, die letztere die größten Intensitätsänderungen mit der Konzentration ergeben. 4700 Å war zum Vergleichen ungeeignet, und obwohl 4300 Å bessere Übereinstimmung ergab als 5000 Å, so war doch die durchgelassene Lichtmenge sehr schwach. 5000 Å wurde daher für höhere Farbkonzentrationen verwendet, während 4300 Å für die niedrigeren benutzt wurde.

Tabelle I. Die Intensitäten der Durchlässigkeit für verschiedene Wellenlängen.

Farbkonzentr. im Öl	4300 Å	4700 Å	5000 Å	5300 Å	5700 Å
10	57,96	—	—	—	—
20	33,40	35,20	51,50	95,50	ca. 100
40	12,90	13,50	28,00	88,50	95,6
60	4,50	5,40	17,00	83,00	95,1
80	1,21	2,30	10,75	82,00	94,0
90	0,96	—	—	—	—
100	0,57	0,73	4,60	79,5	93,5

In zweiter Linie war es notwendig sich zu vergewissern, ob die Durchlässigkeit für diese Wellenlängen durch die Ölmischung dem Lambert-Beer'schen Gesetz gehorcht, d. h. ob sie konstante Extinktionskoeffizienten ergibt. Daß dieses Gesetz befolgt wird, läßt sich ersehen aus der Konstanz von K in Tabelle II, das aus der Gleichung

$$K c = \log I_0/I \qquad (1)$$

berechnet wird, worin K der Extinktionskoeffizient, c die Farbkonzentration und I_o und I die Intensitäten des durchgelassenen Lichtes durch das farblose bzw. gefärbte Öl bedeuten.

Die Farbkonzentration in irgendeiner beliebigen Ölprobe wurde errechnet, indem in der obigen Gleichung der Mittelwert für K und der Faktor $\log I_o/I$, wie er direkt an der Photometertrommel abgelesen wird, eingesetzt wurden.

Tabelle II. Extinktionskoeffizienten für 4300 und 5000 Å.

Farbkonzen. im Öl	4300 Å		5000 Å	
	$\log I_0/I$	K	$\log I_0/I$	K
10	0,237	0,0237	—	—
20	0,476	0,0235	0,268	0,0134
40	0,890	0,0224	0,551	0,0138
60	1,347	0,0224	0,770	0,0128
80	1,917	0,0239	0,970	0,0121
90	2,0155	0,0224	—	—
100	2,242	0,0224	1,350	0,0135
	Mittel:	0,0230	Mittel:	0,0131

Ergebnisse: Die Farbbestimmungen der Ölmischungen nach der Entfärbung durch verschiedene Erden sind in Fig. 1—3 dargestellt. In der einen Versuchsreihe betrug die angewandte Erdmenge 1 Gew.-Proz. von der Ölmischung, während die Farbkonzentrationen der Ölmischungen verändert wurden. In der anderen Versuchsreihe wurden Ölproben von verschiedener Farbkonzentration mit 1, 2, 3 und 5 Proz. Erde behandelt. Diese Versuche ergaben die notwendigen Daten für die Boedeker-Isotherme:

$$x/m = a\, C^n \qquad (2)$$

oder

$$\log x = n \log C + \log a + \log m, \qquad (3)$$

worin x prozentuale Menge des entfernten Farbstoffes, C die prozentuale Menge des zurückbleibenden Farbstoffs, m die Gewichtsprozente der angewandten Erde und a und n Konstanten darstellen.

Die Beziehung zwischen den verschiedenen Werten für x und C nach der Korrektur für die geringe Farbmenge in dem farblosen Öl ist in Fig. 3 (A, B, C) graphisch dargestellt.

Um den Einfluß einer größeren Oberfläche auf die Bleichwirkung und auf die Adsorptions-

gleichung zu studieren, wurde eine weitere Versuchsreihe über die Entfärbung mit Erde II, die durch ein 150-Maschen-Sieb gesiebt wurde, angesetzt. Die folgende Tabelle gibt die Werte für C und x, und ihre Beziehung ist in Fig. 3 (C) dargestellt.

Tabelle III.
Jodhpur-Erde II (150 Maschen).

Ursprüngl. Farbe Proz.	½ Proz. C	½ Proz. x (beob.)	½ Proz. x (ber.)	1 Proz. C	1 Proz. x (beob.)	1 Proz. x (ber.)
100	39,8	60,2	61,3	24,4	75,6	76,2
90	36,0	54,0	55,6	19,9	70,1	64,2
80	30,2	49,8	47,5	17,1	62,9	55,9
60	22,3	37,8	36,1	13,4	46,6	45,3
40	13,8	26,2	23,8	9,3	30,7	33,1
20	7,8	12,2	14,6	7,0	13,0	(26,1)
10	3,7	6,3	7,9	—	—	—

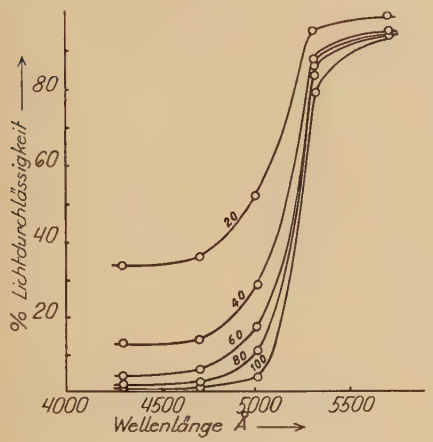


Fig. 1

Diskussion der Ergebnisse:

In den beistehenden Figuren sind die Beziehungen zwischen der Menge des entfernten Farbstoffs, sowie des zurückgebliebenen Farbstoffs und der Gewichtsmenge an Adsorbens über ein gewisses Konzentrationsgebiet zur Darstellung gebracht worden. Wenn man die Beziehung zwischen C, der Gleichgewichts-Farbkonzentration, und x, der adsorbierten Menge, betrachtet, so findet man, daß die Kurven deutliche Biegungen aufweisen, die auf zwei unterschiedliche Teile hinweisen. Die drei Jodhpur-Erden, die hoch aktiv sind, scheinen in eine Gruppe zu gehören, während sich die CP.-Erde, die die niedrigste

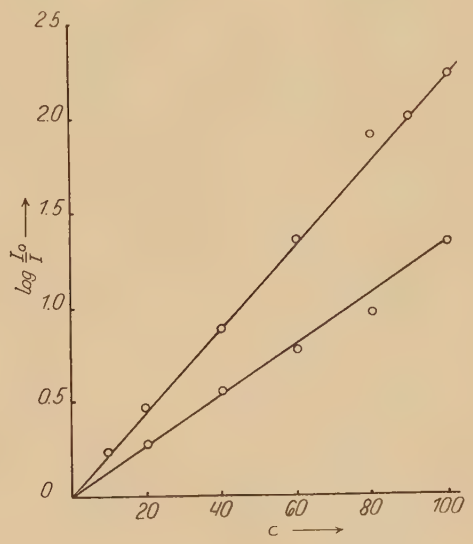


Fig. 2

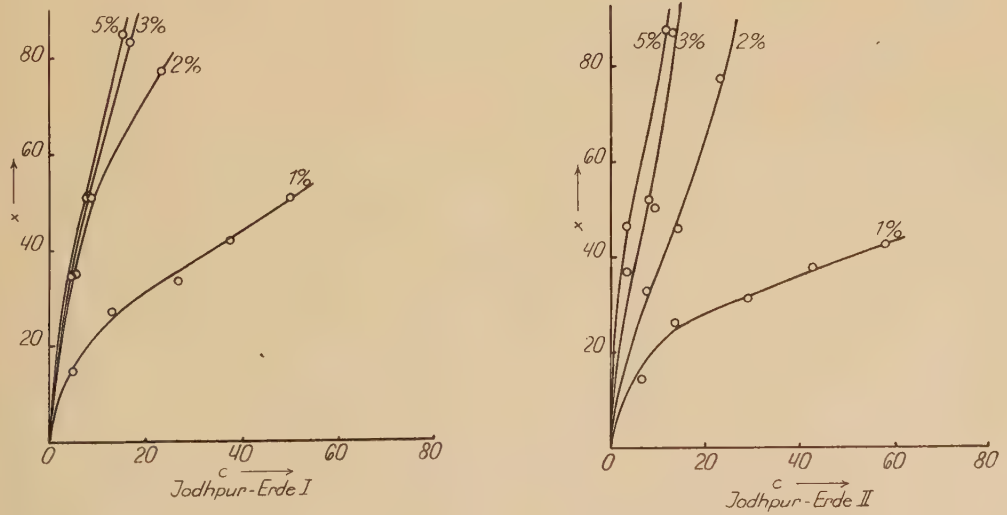


Fig. 3 (A)

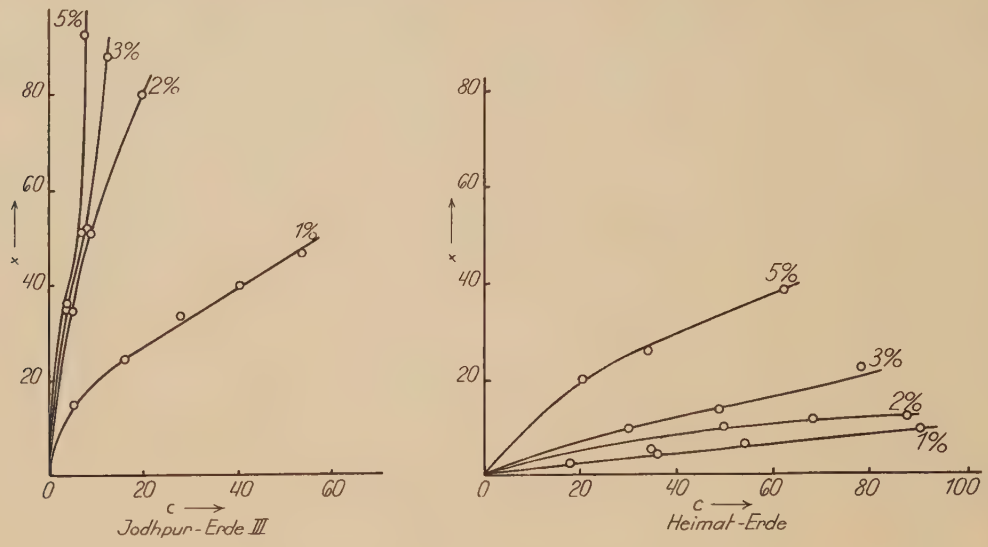


Fig. 3 (B)

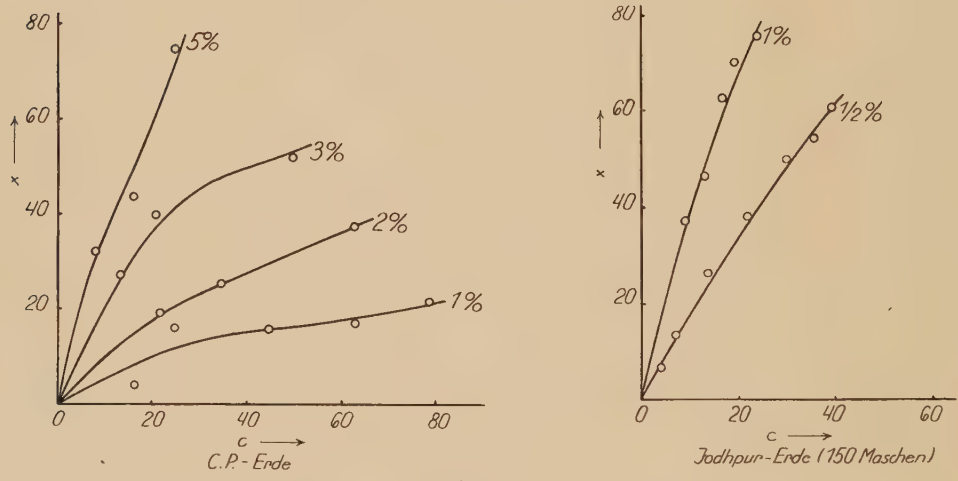


Fig. 3 (C)

Aktivität hat, völlig verschieden verhält. Im Falle der Jodhpur-Erden ist die Menge des entfernten Farbstoffs überhaupt nicht der Gewichtsmenge proportional, während im Falle der CP.-Erde das Fehlen der Proportionalität lediglich bei Versuchen mit niedrigeren Erdanteilen deutlich hervortritt.

Die Beziehungen zwischen log C und log x stellen, anstatt gemäß Gleichung (3) geradlinig zu sein, Kurven dar, die eine deutliche Tendenz zeigen, im Gebiete höherer oder niedrigerer Konzentrationswerte sich zu krümmen, und zwar ist das bei den einen Erden deutlicher ausgeprägt als bei den anderen. Ebenso findet man für verschiedene Mengen des Adsorbens (m), daß die Abstände der Kurven nicht so sind, wie man sie nach Gleichung (3) erwarten sollte und von Erde zu Erde verschieden zu sein scheinen. Die Werte für a und n sind daher auch nicht konstant und ändern sich sowohl mit der Natur der Erde, ihrer Gewichtsmenge als auch mit der Farbkonzentration im Öl. Die mit feineren Erden erhaltenen Ergebnisse zeigten keinerlei Verbesserung.

Obgleich diese Ergebnisse nicht zu einem genauen und quantitativen Ausdruck für den Entfärbungsprozeß führen, so rechtfertigen doch die Natur der C, x-Kurven und die enge Verwandtschaft zwischen dem Wasserstoffionengehalt der Erde und ihrer Aktivität zur genüge den Schluß, daß außer den Adsorptionswirkungen ein größere

Teil der Farbstoffe einer chemischen Kombination mit dem zeolithischen Wasserstoff der Erde unterliegt. Um den gesamten Effekt auszudrücken, erwies sich eine Modifikation der Boedeker-Gleichung:

$$x/m = a\,C^n + b^C, \qquad (4)$$

worin die additive Größe b^C der Entfärbung durch chemische Wirkung Rechnung trägt, als geeignet. Es zeigt sich jedoch, daß im Falle von grobkörnigen Erden die Gleichung nicht über das gesamte untersuchte Konzentrationsgebiet anwendbar ist. Physikalische Adsorption scheint bei niedrigen Farbkonzentrationen vorzuherrschen. Chemische Wirkungen andererseits scheinen hauptsächlich bei höheren Konzentrationen aufzutreten. In dem dazwischenliegenden Gebiet überlagern sich beide Effekte und ergeben eine deutliche Biegung in den C, x-Kurven. Bei feinkörniger Erde sollte man eigentlich eine gleichzeitige Wirkung der beiden Effekte über das ganze Farbkonzentrationsgebiet erwarten. Unter dieser Annahme wurden die Werte für a und b im Falle der 150 Maschen-Jodhpur-Erde berechnet. Mit den wahrscheinlichen Mittelwerten für die Konstanten $n = 0{,}5$, $a = 1{,}72$ und $b = 1{,}26$ wurden die Werte für x nach Gleichung (4) berechnet und in Tabelle III angegeben. Die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten x-Werten stützt den obigen Schluß.

Zusammenfassung.

Es ist eine systematische Untersuchung über das Problem der Entfernung von färbenden Bestandteilen aus pflanzlichen Ölen durch verschiedene indische Fullererden durchgeführt worden und die Ergebnisse sind im Lichte der Boedeker-Isothermen geprüft worden.

Es ist gefunden worden, daß, obwohl die Beziehung zwischen der entfernten Farbmenge (x) und der zurückbleibenden Farbmenge (C) einer Exponentialfunktion zu folgen scheint, die verschiedenen Forderungen der Boedeker-Isothermen nicht erfüllt sind. Das Gesetz gilt nicht bei Untersuchungen 1. bei höheren und niedrigeren Konzentrationen der färbenden Bestandteile, 2. bei höheren Konzentrationen der Aktiverde und 3. bei niedrigen Konzentrationen von wenig wirksamen Erden.

Es wird darauf hingewiesen, daß, obgleich ein Teil der färbenden Bestandteile durch rein physikalische Adsorption entfernt wird, das übrige wahrscheinlich eine definierte chemische Verbindung mit dem austauschbaren Wasserstoff der Erde eingeht.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Grundzüge der optischen Abbildung durch Elektronen und Anwendungen (Elektronenmikroskopie).

Von K. Hoffmann (Leipzig). (Eingegangen am 28. Juli 1939)

Inhaltsübersicht:

I. Das optische Analogon.
II. Abbildung durch Elektronen:
a) Elektrische Linsen,
b) Magnetische Linsen.
III. Einige Anwendungen; Braun'sche Röhre, Bildwandler, Elektronenvervielfacher.
IV. Elektronenmikroskopie:
a) Abbildung von emittierenden Kathoden,
b) Magnetisches Elektronenmikroskop,
c) Weitere Arten von Elektronenmikroskopen: elektrisches-, Schatten- und Rasterelektronenmikroskop.

Auf Grund von in den letzten Jahren erhaltenen Erkenntnissen über die Abbildungseigenschaften von Elektronenstrahlen ist es gelungen, Elektronenmikroskope zu bauen, deren Auflösungsvermögen das von Lichtmikroskopen bei weitem übertrifft und bis weit in das Gebiet der kolloiden Dimensionen hereinreicht. Da derartige Mikroskope auch für die Kolloidchemie von großer Bedeutung sein können, soll in den folgenden Ausführungen kurz über die zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten, über einige andere Anwendungsarten der optischen Abbildung durch Elektronen berichtet und schließlich ein Überblick über die eigentliche Elektronenmikroskopie gegeben werden. Es kann an dieser Stelle und im Rahmen dieser Ausführungen nur eine ganz allgemeine Übersicht gegeben werden, und es muß im übrigen auf das einschlägige Schrifttum verwiesen werden. Besonders sei auf die ausführlichen Darstellungen von Brüche und Scherer (1) und von Busch und Brüche (2)[1]) hingewiesen, die für die Abfassung von Teil II und III verwendet wurden.

I. Zunächst möge es gestattet sein, auf das optische Analogon — das Auflösungsvermögen von Mikro-

[1]) Im folgenden als Brü. und Scher. und als Bu. und Brü. zitiert.

skopen und die Brechung von Lichtstrahlen — ganz kurz einzugehen.

Das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen — darunter verstehen wir den kleinsten Abstand von Objektpunkten, die unter den günstigsten Bedingungen mit einem Mikroskop noch getrennt wahrgenommen werden können, — kann eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, die durch die Wellennatur des Lichtes bestimmt wird und die durch die bekannte Abbe'sche Beziehung

$$A = \frac{\lambda}{2\,d \cdot \sin\alpha}$$

gegeben ist, in der α der halbe Winkel ist, unter dem das Mikroskopobjektiv vom Gegenstand aus erscheint, und n den Brechungsindex des Mediums zwischen Objekt und Objektiv bedeutet. Diese Abhängigkeit läßt sich zumindest qualitativ leicht einsehen, wenn man sich, wie in der Fig. 1, Lichtstrahlen vorstellt, die

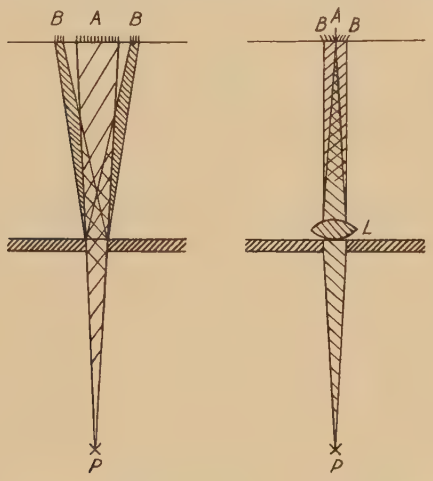


Fig. 1. Beugung an kreisförmiger Öffnung.

von einem Punkt (P) ausgehen und durch eine kreisförmige Öffnung auf einen Schirm fallen. Auf diesem Schirm entsteht dann nicht nur die Projektion der Öffnung selbst (A), sondern zugleich ein oder mehrere Beugungsringe (B), die dadurch zustande kommen, daß die Lichtwellen nach den Vorstellungen von Huyghens in der Ebene der Lochblende zu Sekundärwellen Anlaß geben, die sich gegenseitig überlagern. Der Abstand dieser Beugungsringe ist nun umso kleiner, je kleiner die Wellenlänge des Lichtes und je größer der Öffnungswinkel und der Brechungsindex des Mediums zwischen Lichtquelle und Blende ist. (Die Lichtgeschwindigkeit und damit auch die Wellenlänge ist bekanntlich umgekehrt proportional dem Brechungsindex des Mediums.) Man kann in der Fig. 1 nun mit Hilfe einer Linse (L) alle von Punkt P ausgehenden Strahlen wieder in einem Punkte vereinigen, dagegen werden die Beugungserscheinungen zu einer Unschärfe der Konturen Anlaß geben, die um so größer wird, je weiter die Beugungsringe ursprünglich entfernt waren, und die dem Auflösungsvermögen eine prinzipielle Grenze setzt.

Das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen kann daher für gewöhnliches Licht nicht über ca. 300 mμ gesteigert werden. Mit Hilfe von ultraviolettem Licht und einer Immersion von höherem Brechungsindex kann man bestenfalls bis etwa 80 bis 100 mμ herunterkommen, wie es in der Tabelle I eingetragen ist. Damit ist aber dann auch die äußerste Grenze des Auflösungsvermögens gegeben, das praktisch zu erreichen schon recht schwierig ist.

Tabelle I.

Strahlung	Wellenlänge mμ	maxim. Auflösungsvermögen mμ
Sichtbares Licht	~550	~300
Ultraviolett	~275	80—100
Röntgenstrahlen	0,1	—
Elektr.-Strahlen		
1,5 V	1	(100)
150 V	0,1	(10)
15000 V	0,01	(1)
60000 V	0,005	(0,5)
		10 mμ

Mit Hilfe des Ultramikroskopes ist es möglich, Teilchen sichtbar zu machen, deren Größe günstigstenfalls bis zu etwa 10 mμ herunterreichen kann. Doch auch hier liegt das Auflösungsvermögen durchaus bei den gleichen Werten wie für sichtbares Licht. Die Partikeln werden im Ultramikroskop lediglich als Beugungsscheibchen wahrgenommen, ohne daß man Aussagen über ihre Gestalt machen könnte. Zwei Partikeln werden daher erst dann getrennt wahrgenommen, wenn sie einen Abstand aufweisen, der dem eigentlichen Auflösungsvermögen des Ultramikroskopes, das sich ja in der gleichen Größe hält wie das von Lichtmikroskopen, entspricht.

Der Vollständigkeit wegen möge an dieser Stelle noch auf einen Vorschlag von Siedentopf (3) hingewiesen werden, der eine Bestimmung der Teilchendimensionen im Ultramikroskop in der Weise erreichen konnte, daß er — ähnlich wie in der von Michelson eingeführten interfereometrischen Größenbestimmung in der Astronomie — das Objektiv des Ultramikroskopes bis auf zwei parallele Schlitze abdeckte. Statt der scheibchenförmigen Beugungsbilder erscheinen nunmehr längliche Beugungsstreifen, die durch dunkle Interferenzquerstreifen unterbrochen sind. Diese kommen dadurch zustande, daß die von dem Mizell ausgehenden Strahlen durch die beiden Schlitze verschieden lange Lichtwege zurücklegen und sich daher in verschiedener Phasenlage wieder treffen. Je nach der Ausdehnung der Mizellen sind die Interferenzen verschieden stark ausgeprägt, und man kann auf diese Weise auf die Teilchendimensionen Rückschlüsse ziehen. Durch Drehen des Objekttisches oder des Mikroskopes können so die Teilchendimensionen in verschiedenen Richtungen bestimmt werden.

Auf direktem Wege läßt sich eine Steigerung des Auflösungsvermögens nach der Abbe'schen Beziehung — eine Steigerung von n und $\sin\alpha$ ist nicht mehr möglich — nur durch Verkleinerung der Wellenlänge der Strahlung erzielen.

Da kämen zunächst die Röntgenstrahlen in Betracht, deren Wellenlänge im Mittel bei 1 Å[2]) liegt. Für diese gibt es aber keine Möglichkeit, die Strahlen nach Art des Lichtes durch Linsen zu brechen und zu

[2]) 1 Å = 0,1 mμ.

sammeln, und außerdem ist ihre Wechselwirkung mit der Materie[3]) so gering, daß dieser Weg nicht gangbar ist.

Dagegen haben wir in den schon lange bekannten Elektronen- oder Kathodenstrahlen eine Strahlung vor uns, die nicht nur eine genügend starke Wechselwirkung mit der Materie aufweist, sondern die auch dank der elektrischen Ladung ihrer Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern ablenkbar ist, und der man schließlich nach den bekannten Vorstellungen von de Broglie (4) gleichzeitig Wellennatur zuschreiben kann. De Broglie kam seinerzeit dazu, auf Grund rein theoretischer Überlegungen den Elektronen eine Wellenlänge zuzuordnen, in analoger Weise, wie man schon früher den Lichtwellen die als Korpuskeln zu denkenden Lichtquanten beigab. Die Wellenlänge (λ) der Elektronenwellen ist dabei abhängig von der Masse der Elektronen, ihrer Geschwindigkeit (v) und dem Planck'schen Wirkungsquantum. Dabei gilt für Elektronen zahlenmäßig[4]), wenn wir λ in Å und an Stelle von v die Beschleunigungsspannung E_0, die die Elektronen durchlaufen haben, einsetzen, $\lambda = \frac{12{,}3}{\sqrt{E_0}}$.

Diese zunächst rein formal eingeführte Wellennatur der Kathodenstrahlen ist seither durch die Erfahrung in jeder Weise bestätigt worden (z. B. Elektronenbeugung). Die Wellenlänge liegt dabei, wie die Tabelle I zeigt, um mehrere Größenordnungen, je nach der Beschleunigungsspannung, unterhalb der des Lichtes, ja sie ist noch kleiner als die von Röntgenstrahlen und liegt in der Größenordnung von 0,05 bis 1 Å. Könnte man nun die Elektronenstrahlen in ähnlicher Weise ablenken wie das Licht — und das ist, wie aus den folgenden Ausführungen hervorgehen wird, tatsächlich der Fall — so wird das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen von mit Elektronenstrahlen arbeitenden Mikroskopen weit unter dem von Lichtmikroskopen liegen.

Die Werte für die Wellenlänge für Elektronenstrahlen für eine Reihe von Beschleunigungsspannungen finden sich in Tabelle I. Hier ist gleichzeitig das theoretische Auflösungsvermögen für Elektronenmikroskope unter Berücksichtigung einer Apertur von $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ eingesetzt. Dieses Auflösungsvermögen liegt aber weit über dem praktisch erreichbaren, das heute nach Kausche, Pfankuch und Ruska (5) bei etwa 10 mμ liegt. Es bleibt aber zu erwarten, daß mit fortschreitender Verbesserung der Apparate noch höhere Auflösungsvermögen erreicht werden können.

Nach diesen Vorbemerkungen kommen wir nun dazu, zu diskutieren, wie eine Brechung und Konzentrierung der Elektronenstrahlen zustande kommt. Dabei betrachten wir zunächst das entsprechende optische Analogon. In der Fig. 2 falle eine Lichtstrahl schräg auf die Grenze zwischen einem optisch dünneren (Brechungsindex n_1) und optisch dichteren (Brechungsindex n_2) Medium. Nach den Vorstellungen von Huyghens können wir nun annehmen, daß jeder Punkt der Grenzfläche Sekundärwellen aussen-

[3]) Es ist nämlich notwendig, daß die Strahlen durch extrem dünne Schichten von Materie schon merklich geschwächt werden.

[4]) Für sehr hohe Elektronengeschwindigkeiten muß diese Formel auf Grund der Relativitätstheorie eine Korrektur erfahren.

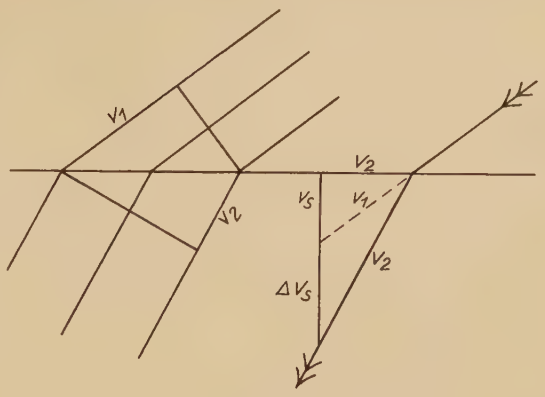


Fig. 2. Brechung des Lichtes nach Huyghens und nach Newton.

det, die sich in dem optisch dichteren Medium langsamer, und zwar mit der Geschwindigkeit $v_2 = v_1 \frac{n_1}{n_2}$ ausbreiten. Die Wellenfront ergibt sich im Medium als die Ebene, die alle diese Sekundärwellen tangiert, und hierzu senkrecht steht dann die Fortpflanzungsrichtung der Strahlen. Zu gleicher Zeit hatte aber bereits Newton erkannt, daß man die Lichtbrechung auch in der Weise erklären kann, daß man annimmt, das Licht bestehe aus Partikeln, die in der Grenzfläche eine solche Beschleunigung ihrer Vertikalkomponente erhalten, daß sie sich im dichteren Medium mit der größeren Geschwindigkeit $v_2 = v_1 \cdot \frac{n_2}{n_1}$ fortbewegen. Eine solche Beschleunigung dachte sich Newton aus Anziehungskräften zwischen dem optisch dichteren Medium und den Lichtquanten bestehend.

IIa. Nahezu die gleichen Verhältnisse liegen nun vor, wenn wir dieses letztere Bild auf Elektronenstrahlen übertragen. An Stelle der Grenzfläche führen wir eine elektrische Doppelschicht ein (Fig. 3), deren untere ein positives Potential aufweist — und die z. B. bestehe aus zwei dünnmaschigen feinen Netzen. Dann werden die Elektronen, die diese Doppelschicht durchfliegen, einen Geschwindigkeitszuwachs in ihrer Vertikalkomponente erhalten, da sie ja entsprechend ihrer Ladung in einem elektrischen Felde beschleunigt werden. Da die Tangentialkomponente beim Durchgang durch die Doppelschicht unverändert bleibt, resultiert als Ergebnis eine Brechung des Strahles, die

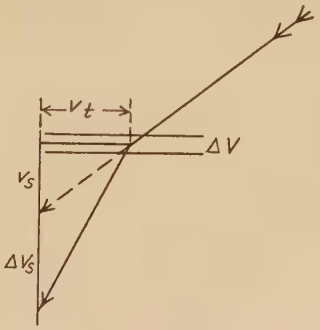


Fig. 3. Brechung von Elektronen durch eine elektrische Doppelschicht.

um so größer ist, je größer das Verhältnis: Doppelschichtspannung zu Elektronenbeschleunigungsspannung wird.

Eine solche Doppelschicht wirkt also ähnlich, wie eine Grenzfläche Luft—Glas für Lichtstrahlen. Es sollte also ebenso möglich sein, Linsen für Elektronenstrahlen in der Weise herzustellen, daß man die Linsenform optischer Linsen durch solche Doppelschichten nachbildet. In der Praxis läßt sich dagegen diese Methode nicht erfolgreich anwenden, da es nicht möglich ist die Doppelschichten hinreichend homogen herzustellen. Die von den einzelnen Drähten des Netzes herrührenden Ungleichmäßigkeiten geben eine Feldverzerrung, die sich hier ebenso auswirkt wie z. B. bei einer Glaslinse mit gewellter Oberfläche [Brü. und Scher., S. 44].

Auf Grund dieser Schwierigkeiten in der Herstellung von Doppelschichten bleibt nur der Weg, für die Ablenkung ausgedehnte rotationssymmetrische Felder zu verwenden, in denen entsprechend der Feldverteilung eine allmählich vor sich gehende Ablenkung stattfindet. Um das wesentliche eines solchen Ablenkfeldes kennen zu lernen, möge das folgende Beispiel einer elektrischen Sammellinse für Elektronen angeführt werden, die des öfteren vorgeschlagen wurde [Wood (6), Graupner (7)]. Hier befindet sich in der Achse eines Zylinderkondensators ein auf positive Spannung aufgeladener Draht, entsprechend der Fig. 4. In dem Kondensator herrscht nun an

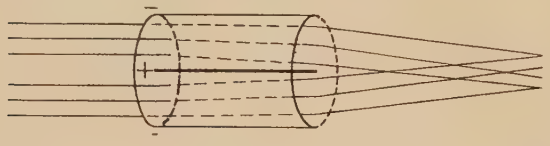


Fig. 4. Abbildung durch einen zylindrischen Kondensator.

jeder Stelle eine Feldstärke, die stets in Richtung auf die Mittelachse verläuft, und die mit $1/r$ abnimmt. (r ist der Abstand des betrachteten Feldelementes von der Achse.) Fällt nun ein wenig divergierend von einem Punkt ausgehendes Elektronenbündel parallel zur Achse durch diesen Kondensator, so werden die Elektronen durch das elektrische Feld in Richtung auf die Achse zu abgelenkt. Die Ablenkung ist dabei für die achsennahen Elektronen entsprechend der größeren Feldstärke größer wie für die entfernten. Das hat aber wie die Fig. 4 zeigt, zur Folge, daß sich die Elektronen nicht in einem Punkte schneiden, wie es hinter einer guten Linse der Fall sein muß. Diese Anordnung stellte also keine geeignete Linse für Elektronen dar. Von einer solchen ist nämlich zu fordern, daß die Ablenkung proportional dem Abstand der Teilchen von der Mittelachse zunimmt.

Ein solches Feld herzustellen, scheint zunächst sehr schwierig, in Wirklichkeit ist es aber sehr einfach. Es gilt hier nämlich der allgemeine Satz: Jedes beliebige stetige elektrostatische oder magnetische Feld, sofern es nur Rotationssymmetrie zur Bündelachse besitzt, übt auf enge Bündel von Elektronen, d. h. achsennahe Strahlen, eine echte Konzentrierungswirkung aus und besitzt daher Abbildungseigenschaften (Bu. und Brü., S. 2).

An Hand der nachfolgenden Figuren mögen zunächst einige typische Vertreter der elektrischen Linsen besprochen und anschließend die Wirkungsweise von magnetischen Sammellinsen erläutert werden. Im Gegensatz hierzu sind in der historischen Entwicklung stets zuerst die Einflüsse magnetischer Felder und dann erst die elektrischen Felder untersucht und diskutiert worden; es hängt dies in erster Linie damit zusammen, daß das Experimentieren mit magnetischen Feldern einfacher ist.

Den einfachsten Fall einer elektrischen Linse stellt eine Lochblende dar, auf deren einer Seite die Feldstärke 0, auf der anderen eine positive Feldstärke herrscht. Experimentell läßt sich dieser Zustand in der Weise realisieren, daß eine Lochblendenelektrode selbst die Spannung der Anode erhält, während auf ihrer der Anode abgewandten Seite eine Platte mit höherer Spannung aufgestellt wird. Dann besteht hier die in der folgenden Fig. 5 gezeigte Potentialverteilung. Nach

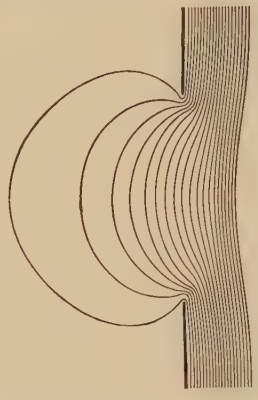


Fig. 5. Potentiallinienverlauf der Lochblendenlinse.

links, also in Richtung auf die Anode zu, werden die Potentiallinien durch die aufgeladene Elektrode durch die Öffnung herausgedrängt. Die Feldstärke selbst wird durch die Richtung der kürzesten Verbindungslinien zwischen zwei Potentiallinien dargestellt. Ihre Größe ist umgekehrt proportional dem Abstand der betreffenden Feldlinien voneinander und hat an jeder Stelle eine in Richtung auf die Mittelachse weisende Komponente, die umso größer wird, je weiter wir uns von der Achse entfernen. Ein Elektronenbündel, das von links nach rechts durch diese Blende hindurchtritt, erfährt eine Beschleunigung in Richtung der Feldstärke: die genau in der Achse fliegenden Elektronen erleiden dabei keine Richtungsänderung, während divergierende Elektronen um so stärker nach der Achse zu abgelenkt werden, je größer ihr Abstand von dieser ist. Wir haben hier eine Sammellinse vor uns, die Elektronen werden auf der rechten Seite schließlich in einem Punkt vereinigt werden.

Etwas anschaulicher werden diese Verhältnisse in räumlicher Darstellung. Wir können nämlich für die Feldlinien der Fig. 5 das jeweilige Potential als Abstand von der Zeichenebene auftragen und erhalten dann das in Fig. 6 dargestellte räumliche Modell der Potentialverteilung einer Lochblendenlinse. Man sieht nach links das Potential kontinuierlich ansteigen, während es sich nach rechts durch die Öffnung der Lochblende als ein abfallender Rücken darstellt.

Um die Analogie zu vervollständigen, stellen wir uns das Potentialfeld nicht nach links zu ansteigend vor, sondern im gleichen Verhältnis abfallend, so daß wir auf der rechten Seite jetzt eine entsprechend geformte Mulde vor uns sehen. Die Elektronen denken wir uns als Kugeln unter dem Einfluß der Schwerkraft vom

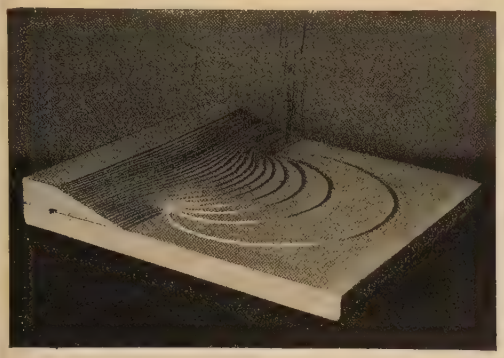


Fig. 6. Räumliches Modell der Lochblendenlinse.

echts nach links diese Mulde herabrollen. Dann wer-
en die Kugeln, die am weitesten von der Achse ent-
rnt sind, die größte Ablenkung in Richtung der
chse erhalten, während achsennähere Kugeln ent-
prechend weniger abgelenkt werden. Das Maß der
blenkung und damit die Brennweite hängt von der
teilheit der Mulde und der Geschwindigkeit der
ugeln ab.

Am selben Fall läßt sich zugleich noch der Fall
ner Zerstreuungslinse studieren. Hier müssen wir
ur in der Fig. 5 die Potentialverteilung umkehren,
lso rechts an die nicht mehr eingezeichnete Elektrode
ine negative Spannung anlegen. Dann werden — die
ig. 6 stellt die neuen Verhältnisse nun richtig dar —
on links nach rechts heraufrollende Kugeln auf dem
ücken des Grates rechts der Lochblende eine Ab-
nkung von der Achse weg erhalten, mit anderen
orten, die Anordnung stellt eine Zerstreuungslinse
ir Elektronenstrahlen dar.

Diese einfache Lochblende hat den Vorteil, daß
re Wirkungsweise leicht auseinandergesetzt werden
ann, sie hat aber in der Praxis wenig Bedeutung.
ur Ausbildung der entsprechenden Potentialver-
eilung ist ja hier die Anordnung noch weiterer Elek-
roden erforderlich, so daß die offenbare Einfachheit
iner solchen Linse nur eine scheinbare ist.

Geeignete Linsen lassen sich dagegen erhalten
urch die Kombination mehrerer hintereinanderge-
chalteter Lochblenden, von denen die äußeren jeweils
las gleiche Potential aufweisen. Das Beispiel einer
olchen Einzellinse, wie sie bezeichnet werden, zeigt
lie nächste Fig. 7, bei der die innere Elektrode auf
ine negative Spannung aufgeladen wird, während
lie beiden äußeren Elektroden das Potential null er-
alten. Die Wirkungsweise möge zunächst an dem
äumlichen Bild in der nächsten Fig. 8 erläutert wer-

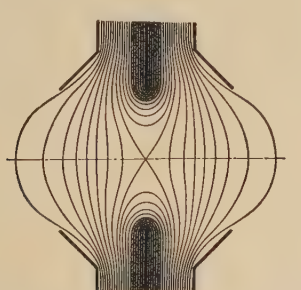


Fig. 7. Potentiallinienverlauf einer Einzellinse.

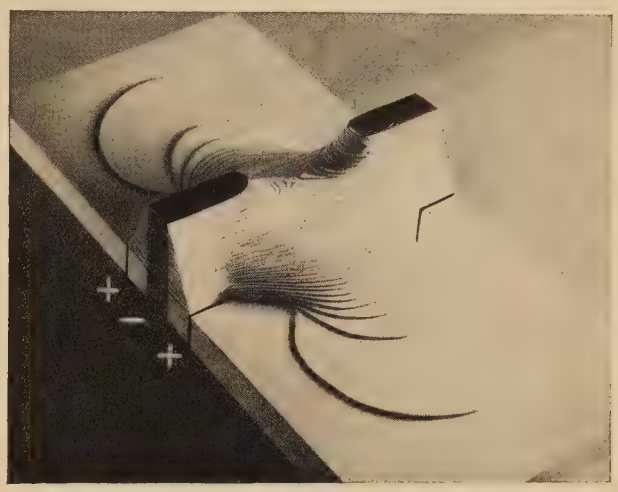


Fig. 8. Räumliches Modell einer Einzellinse.

den, die hier — im Gegensatz zur vorigen — im richtigen Sinn dargestellt ist. Hier ist die mittlere Elektrode auf negativem Potential, sie wirkt auf die — ebenfalls negativen — Elektronen abstoßend, also wie ein Berg. Die als Kugeln vorzustellenden Elektronen rollen also z. B. von vorn nach hinten durch dieses Gebirge hindurch. Dann werden sie zunächst auf dem unteren gewölbten Grat eine Ablenkung von der Mittelachse fort erhalten. Sind sie dagegen bis auf den Sattel emporgeklettert, so werden sie hier in Richtung der Mitte beschleunigt werden. Da sie hier aber eine viel kleinere Geschwindigkeit haben, wird sich die Beschleunigung auf die Mittelachse viel stärker auswirken, als die entgegengesetztgerichtete zu Beginn des Anstieges. Wenn die Kugeln auf der anderen Seite wieder herabrollen, macht sich zuerst noch die zur Mitte weisende Komponente bemerkbar, während die nach außen weisende am Ende des Berges wieder mit größerer Geschwindigkeit durchlaufen wird, und sie daher nicht so stark zur Geltung kommt. Eine solche Linse wirkt daher insgesamt als Sammellinse. Und man kann sie, da die äußeren Elektroden keine Potentialunterschiede gegenüber der Umgebung aufweisen, an jeder Stelle des Strahlenganges einschalten.

Es gibt eine ganze Anzahl verschiedener Ausführungen für solche elektrische Einzellinsen, die sich in der Form und Gestalt der Elektroden wohl unterscheiden, im Prinzip aber alle gleich sind, und bei denen stets die äußeren Elektroden an dem gleichen Potential = 0 liegen. Es sei hier nur noch auf die sogenannten Immersionslinsen eingegangen, die aus nur 2 Lochblenden bestehen, und die zur direkten Abbildung einer Kathode auf einem Leuchtschirm dienen. Die nächsten beiden Fig. 9 und 10 zeigen wieder die Feldverteilung und das entsprechende räumliche Modell.

Hier werden zunächst die Elektronen durch die in der Nähe der Kathode konvexen Feldlinien gesammelt und durchfallen dann ein größeres Potentialgefälle. Beim Austritt aus der Linse findet dann eine nochmalige Zerstreuung statt. An dieser Stelle haben aber die Elektronen schon eine größere Geschwindigkeit, so daß die zerstreuende Wirkung insgesamt hinter der sammelnden Wirkung zurückbleibt

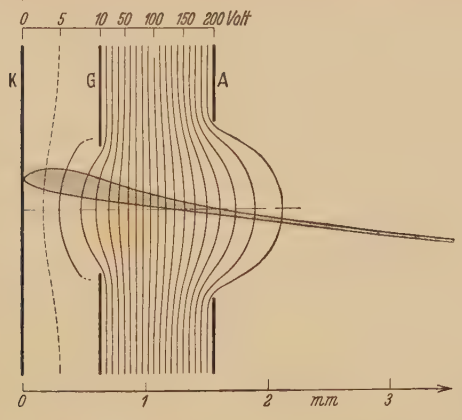


Fig. 9. Potentiallinienverlauf der Immersionslinse.

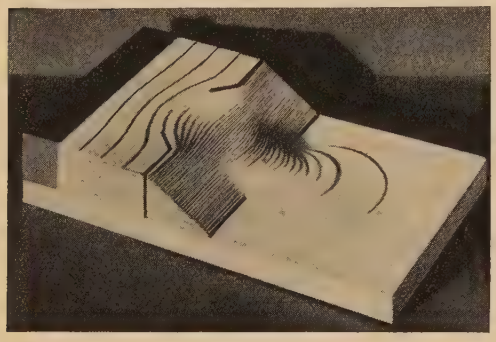


Fig. 10. Räumliches Modell der Immersionslinse.

und die einzelnen Punkte der Kathodenoberfläche vergrößert auf einem Schirm oder einer photographischen Platte abgebildet werden. Auf einige Anwendungen dieser einfachen Kathodenabbildung werden wir noch späterhin zurückkommen.

IIb. Im Gegensatz zu der Wirkungsweise der elektrischen Linsen, deren Verständnis ziemlich einfach erscheint, ist die magnetische Konzentrierung wesentlich schwieriger einzusehen. Hier ist der Strahlengang infolge der andersartigen Kräfte auf einen Stromleiter im Magnetfeld etwas verwickelter. Aus diesem Grunde soll an dieser Stelle auf eine ausführliche Wiedergabe der Theorie der magnetischen Linse verzichtet werden, siehe z. B. Brü. und Scher., S. 112 u. ff., oder die grundlegende Arbeit von Busch (8), der als erster hat zeigen können, daß ein Magnetfeld optische Abbildungseigenschaften auf Elektronenstrahlen besitzt. Wir wollen uns hier mit einigen kurzen qualitativen Ausführungen begnügen.

Auf ein geladenes Teilchen, das durch ein homogenes Magnetfeld fliegt, wird bekanntlich eine Kraft ausgeübt, die senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung und senkrecht zur Richtung der Kraftlinien steht. Auf Elektronen, die sich in Richtung der Kraftlinien bewegen, wirken daher keine Kräfte ein, während auf Elektronen senkrecht zur Richtung der Kraftlinien die Kraft $= e \cdot v \cdot H$ ist. Die Elektronen werden daher im homogenen Feld eine Kreisbahn beschreiben, deren Radius aus der Gleichheit von Zentrifugal- und magnetischer Kraft zu $r = \frac{m \cdot v}{e \cdot H}$ wird. Die Zeit, die ein Teilchen zur Zurücklegung eines Umlaufes braucht, ist dagegen unabhängig von dessen Geschwindigkeit $\tau = 2\pi \cdot \frac{m}{e \cdot H}$, also nur abhängig von der Stärke des Magnetfeldes.

Denken wir uns eine in Richtung des Magnetfeldes wenig divergierende Schar von Elektronen zu gleicher Zeit einen Punkt P mit der gleichen Geschwindigkeit v verlassen. Dann hat jedes Elektron eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Feldes von $v \cdot \cos \alpha$; da α aber als klein angenommen wird, können wir hier $\cos \alpha = 1$ setzen. Anderseits ist die Komponente senkrecht zur Feldrichtung gleich $v \cdot \sin \alpha$, so daß die Elektronen je nach ihrer Divergenz Kreise mit dem Radius $r \cdot \frac{m \cdot v}{e \cdot G} \cdot \sin \alpha$ in der gleichen Zeit τ durchlaufen haben. Nach dieser Zeit treffen sich alle Elektronen in einem von P um den Abstand $v \cdot \tau$ entfernten Punkt P' wieder, der auf der gleichen Kraftlinie liegt wie P.

In der Fig. 11 haben wir die einzelnen Kreisbahnen der von dem Punkte P ausgehenden Elektronen verschiedener Geschwindigkeit im homogenen Querfeld vor uns,

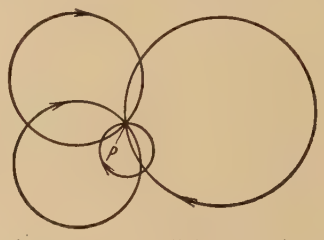


Fig. 11. Kreisbahnen von Elektronen im Magnetfeld

während die Fig. 12 die Bahnen von Elektronen, die in der Längsrichtung etwas divergieren, zeigt. Sie verlaufen als Schraubenlinien auf Mantelflächen von Zylindern, die die gleiche Mantellinie PP' gemeinsam haben. Denken wir uns durch den Ausgangspunkt eine Ebene senkrecht zu den Kraftlinien hindurchgelegt, so entspricht jedem Punkt dieser Ebene ein identischer Punkt der neuen Ebene, in dem sich die von P ausgegangenen Elektronen wieder vereinigen.

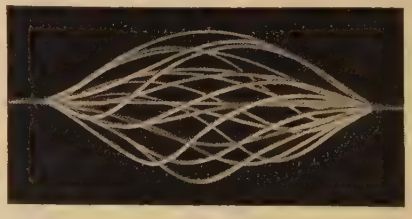


Fig. 12. Spiralbahnen von Elektronen im Magnetfeld

Ein solches magnetisches Feld besitzt zwar noch keine Linseneigenschaften, wohl aber treffen wir diese bei den kurzen magnetischen Linsen an, deren Ausdehnung klein ist gegenüber dem Abstand von Gegenstand und Bild. Eine Rechnung zeigt, daß nach Durchgang durch eine derartige Linse die

Elektronen eine Geschwindigkeit in Richtung auf die Achse zu erhalten, die proportional ist:

$$r \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}^2 \cdot dz$$

also dem Achsenabstand der Elektronen multipliziert mit dem Integral über das Quadrat der Feldstärke nach der Ausdehnung des Feldes. Eine kurze magnetische Linse ist stets eine Sammellinse. Weiterhin ist das Bild um den Winkel ψ verdreht. Für in Volt gemessene Elektronenenergien ergeben sich für die Brennweite (f) der Linse und den Drehwinkel des Bildes (ψ) die beiden numerischen Beziehungen:

$$\frac{1}{f} = \frac{0{,}022}{\sqrt{E_0}} \int_{-\infty}^{+\infty} H^2 \cdot dz; \quad \psi = \frac{0{,}15}{\sqrt{E_0}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} H \cdot dz$$

aus denen wir unmittelbar die Linseneigenschaften entnehmen können, wenn uns die Feldstärke längs der Achse bekannt ist.

Die Herstellung eines solchen Feldes für eine magnetische Linse kann in einfachster Weise durch eine stromdurchflossene Spule erfolgen, deren Achse mit der des Elektronenbündels zusammenfällt. Zur Erzielung größerer Feldstärken wird man die äußeren Feldlinien zweckmäßig in Eisen führen, wie es die Fig. 13 zeigt. Bei Linsen mit sehr kleinen Brennweiten müssen die Dimensionen des Magnetfeldes sehr klein gehalten werden. Hier verwendet man Spulen mit sehr kleinem Eisenspalt und sehr kleinem inneren Durchmesser. Die Eisenkapselung reicht dabei in das Versuchsrohr hinein, während anderseits die Stromwicklung verhältnismäßig groß gehalten werden muß. Man kommt dann zu folgender, von Knoll (9) gegebener Anordnung Fig. 14. Die weitere Entwicklung durch Ruska (10) führte dann zu Linsen, bei denen die Polschuhe, die extra in den Eisenkörper hineingeschraubt werden können, noch kleinere Abmessungen haben und mit denen sich Brennweiten von wenigen Millimetern für Elektronen von 50 kV erreichen lassen.

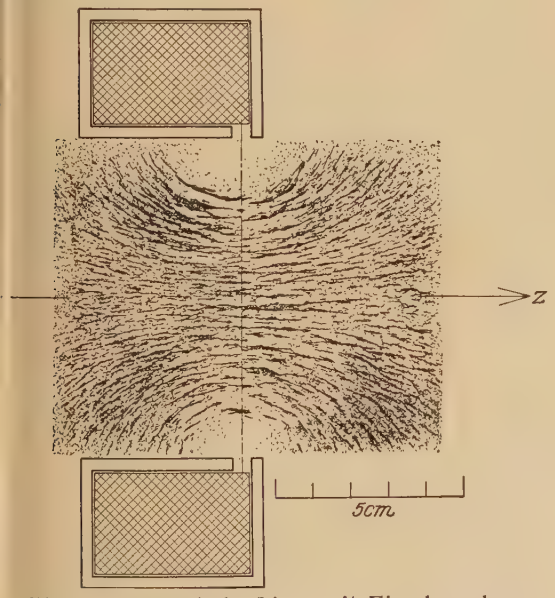


Fig. 13. Magnetische Linse mit Eisenkapselung.

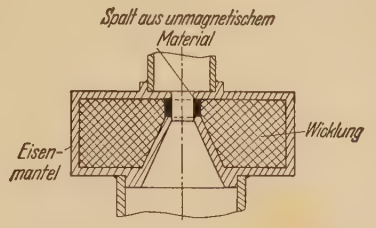


Fig. 14. Magnetische Linse mit kurzer Brennweite.

Wir wollen hiermit die Besprechung der Theorie und der Herstellung elektrischer und magnetischer Linsen verlassen. Zur Frage der Linsenfehler ist zu sagen, daß eine exakte Berechnung verhältnismäßig schwierig ist, daß eine Reihe von Linsenfehlern erster und dritter Art (die Fehler zweiter Art können infolge der Rotationssymmetrie der Felder stets vernachlässigt werden) auftreten. Man ist daher für gute optische Abbildung stets auf achsennahe Strahlen beschränkt, die noch dazu infolge der chromatischen Fehler eine möglichst gleiche Geschwindigkeit aufweisen sollen.

Chromatische Fehler treten bei beiden Arten von Linsen in gleichem Sinne auf, und zwar wird die Brennweite größer mit steigender Elektronengeschwindigkeit. M. v. Ardenne (11) hat hier einen Weg zur Herstellung chromatisch korrigierter Linsen angegeben, der — für eine achromatische Sammellinse — aus einer Kombination von einer magnetischen Zerstreuungslinse und einer elektrischen Sammellinse besteht. Bei der Schwierigkeit in der Herstellung einer magnetischen Zerstreuungslinse hat der Vorschlag aber noch keine praktische Bedeutung erlangen können.

Für elektronenmikroskopische Abbildung stören neben den chromatischen Fehlern vor allem die Öffnungsfehler, die sich in der Weise äußern, daß Strahlen mit größerem Achsenabstand in einer kleineren Entfernung gesammelt werden wie achsennahe. Quantitative Messungen stammen hier von E. Ruska (12), der die Figur von ringförmig ausgeblendeten Strahlenbündeln untersuchte. Diese Öffnungsfehler erklären sich in der Weise, daß in der Achse das magnetische Feld gewissermaßen herausquillt. Infolgedessen hat hier das maßgebliche Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} H^2 \cdot dz$ einen kleineren Wert als in der Nähe der Magnetpole.

Diese vorstehend ganz kurz skizzierten Erkenntnisse der Abbildungsgesetze von Elektronen haben in der Wissenschaft und Technik eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Mit ihrer Hilfe konnten eine Reihe von bisher unverstandenen Tatsachen gedeutet und viele bislang unbefriedigend arbeitende Systeme verbessert werden.

III. Vor der Besprechung der eigentlichen Elektronenmikroskopie sollen hier noch ganz kurz einige derartige Anwendungen gestreift werden.

Anwendungen der sammelnden Wirkung von elektrischen Feldern finden wir in den Vielfachbeschleunigungsröhren von Wideroe, Sloan und Lawrence (13), wo Ionen durch eine Anzahl von hintereinanderliegenden zylindrischen Elektroden beschleunigt werden. Durch die Spalte zwischen je zwei Elektroden bildet sich ein sammelndes elektro-

statisches Feld aus. Ähnliche Konzentrierungseigenschaften besitzt auch der Spalt zwischen den Elektroden in dem bekannten Zyklotron von Lawrence und Livingston (14), in dem geladene Teilchen in einem starken Magnetfeld mehrere 100 Umläufe ausführen und Energien bis zu 10^7 Elektronen Volt erhalten können. Weitere Anwendungen finden wir in den verschiedenen Massenspektrographen usw.

Als Anwendungsbeispiele in der Technik mögen die Braun'sche Röhre, der Bildwandler und der Elektronenvervielfacher genannt werden.

Bei der von Braun (15) 1897 angegebenen Oszillographenröhre handelt es sich darum, von einer Kathode ausgehende Elektronen in einem möglichst intensiven, zugleich aber kleinen Brennfleck auf einem Leuchtschirm zu konzentrieren. Gleichzeitig wird der Elektronenstrahl von elektrischen oder magnetischen Feldern abgelenkt. Früher war man nur in der Lage, Braun'sche Röhren mit Raumladungs- oder Gas-konzentriertem Strahlengang zu verwenden. Hierbei enthält die Entladungsröhre noch geringe Gasmengen. Durch Stoßionisierung werden die Moleküle ionisiert und die positiven Gasionen sammeln sich in der Strahlenachse an und bewirken durch ihre elektrostatische Anziehung, daß der Strahl nicht auseinanderläuft. Unter besonders günstigen Bedingungen kann man durch Raumladungskonzentrierung sogenannte Fadenstrahlen erhalten, von denen die nächste Fig. 15 ein Beispiel von Brüche (16)

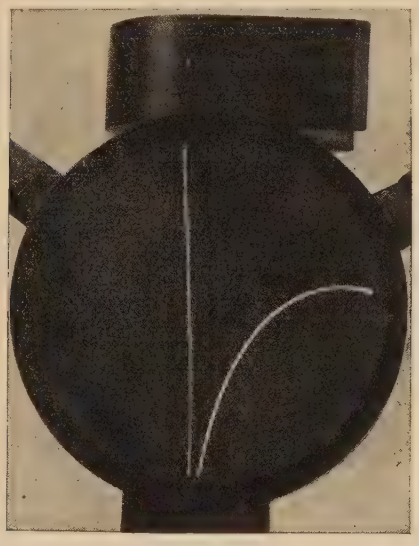


Fig. 15. Fadenstrahl mit und ohne Magnetfeld.

zeigt und die unter Umständen bis zu einer Länge von mehreren Metern gezüchtet werden können. Für die Braun'sche Röhre hat die Raumladungsoptik aber die Nachteile, daß bei hohen Ablenkgeschwindigkeiten die Ablenkung nicht mehr trägheitslos erfolgt — die Ausbildung der Raumladungskonzentrierung braucht eine gewisse Zeit — und daß die Glühkathode durch das ständige Bombardement mit positiven Ionen vorzeitig zerstört wird.

Da die Braun'schen Röhren aber vor allem für Fernsehtechnik eine große Bedeutung haben, wurde das Problem nach der Entwicklung der Elektronenoptik erneut aufgegriffen und zu einer Reihe von befriedigenden Lösungen geführt.

Als Beispiel sei die elektrische Optik zur Abbildung der Kathode nach Zworykin (17) gegeben. In der Fig. 16 sind die Potentiallinien sowie der Verlauf der Feldstärke und die Elektronenbahnen wiedergegeben. Wie die darunterliegende Skizze zeigt, gleicht diese Feldverteilung einer Kombination von einer Sammellinse — hier die zur Kathode konvexen Potentiallinien — und einer nachgeschalteten Zerstreuungslinse. Die hier nicht eingezeichneten elektrischen Ablenkfelder, die den Elektronenstrahl quer zu seiner Richtung in beiden Dimensionen ablenken, kann man in der Sprache der Optik als Prismen mit trägheitslos variablem Brechungsindex auffassen.

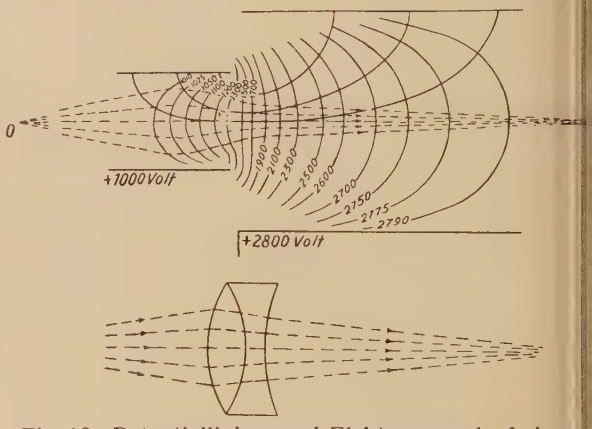


Fig. 16. Potentiallinien- und Elektronenverlauf eines Immersionsobjektives für die Braun'sche Röhre nach Zworykin und optisches Ersatzbild.

Als nächstes Anwendungsbeispiel kommen wir zur Besprechung des Bildwandlers, von denen in der nächsten Fig. 17 eine Konstruktion von Schaffernicht (18) aus dem Forschungsinstitut der AEG gezeigt sei. Hier wird auf den linken Schirm (K) ein optisches Bild projiziert. Dieses löst nach dem lichtelektrischen Effekt entsprechend der Helligkeit seiner Bildelemente in verschiedenem Maße Elektronen aus, die durch die als Belag auf der Rohrwandung ausgebildete Anode (A) beschleunigt werden. Gleichzeitig wirkt die Anode als elektrische Linse, die die von jedem Punkt des linken Schirmes ausgehenden Elektronen an einer entsprechenden Stelle auf dem Fluoreszenzschirm (S) abbildet. Der Fluoreszenzschirm leuchtet je nach der Anzahl der ihn treffenden Elektronen verschieden hell auf, so daß auf ihm das auf dem linken Schirm in ein Elektronenbild verwandelte Lichtbild wieder in ein optisches Bild zurücktransformiert wird.

In der Figur ist noch eine magnetische Linse eingezeichnet, die aber im Verlaufe der weiteren

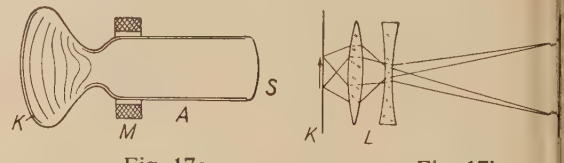


Fig. 17a Fig. 17b

Fig. 17. Elektronenoptischer Bildwandler nach Schaffernicht und optisches Ersatzbild.

Entwicklung entbehrlich wurde. Gleichzeitig finden wir noch in der nebenstehenden Skizze das optische Ersatzbild. Wir sehen hier wieder die Kombination von Sammel- und Zerstreuungslinse.

Die Bedeutung des Bildwandlers liegt vor allem darin, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, eine Wellenlängentransformation des Bildes vorzunehmen und z. B. unsichtbare Ultrarotbilder in sichtbare Bilder zu verwandeln, was bisher nur auf dem Umweg über die photographische Platte möglich war. Von Bedeutung ist diese Möglichkeit, wo man von den besonderen Eigenschaften der Ultrarotstrahlen Gebrauch machen will, z. B. von ihrem besseren Durchdringungsvermögen für Nebel oder in Fällen, wo man — mit Hilfe eines Ultrarotscheinwerfers — Beobachtungen machen will, von denen der Betroffene nichts merken soll.

Besonders aussichtsreich erscheint hier ein Vorschlag von Coeterier und Teves (19), die Elektronen nicht sofort auf einem Leuchtschirm ein Bild erzeugen, sondern sie zuerst auf eine Prallelektrode fallen zu lassen. Auf dieser werden pro einfallendes Elektron eine ganze Anzahl (bis zu 10) Sekundärelektronen freigemacht, und man wird, wenn man diese zur Herstellung des Bildes benutzt, ein erheblich verstärktes Bild erhalten.

Praktische Anwendung haben diese Sekundärelektronen in den Sekundärelektronenvervielfachern gefunden. Bei diesen fällt ein schwacher Elektronenstrom auf eine Prallelektrode auf, aus der er ein bestimmtes Vielfaches von Sekundärelektronen freimacht. Diese Sekundärelektronen werden mit Hilfe elektronenoptischer Abbildung auf eine weitere Elektrode abgebildet und machen hier wieder weiter weitere Elektronen frei und so fort, so daß sich fast beliebige Verstärkungsziffern mit einer solchen Anordnung erreichen lassen. Auch hier gibt es eine große Anzahl praktischer Ausführungen, von denen nur als Beispiel die eine Konstruktion von Zworykin (20), Fig. 18, gezeigt werden soll. Hier werden die Elektronen durch das wie eine Linse wirkende elektrische Feld zwischen den beiden Spalten auf die nächste, auf höherer Spannung liegende Stufe abgebildet, und die hier ausgehenden Elektronen auf die nächste und so fort. Durch diese Ausbildung der Optik wird verhindert, daß die Elektronen einfach durch die Röhre in Richtung auf die Elektrode mit der höchsten Spannung hindurchlaufen, ohne auf die einzelnen Prallflächen aufzutreffen. Es ist natürlich auch möglich, den Elektronen die Bahnen mittels magnetischer Felder vorzuschreiben, wie es ebenfalls praktisch ausgeführt wird.

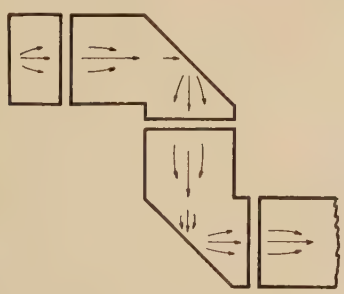


Fig. 18. Teil eines Sekundärelektronenvervielfachers nach Zworykin.

Die besonderen Vorteile des Sekundärelektronenvervielfachers liegen darin, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, kleine Gleichströme in fast beliebigem Maße (praktisch nur begrenzt durch den Schroteffekt) zu verstärken, was mit Hilfe der normalen Verstärkungstechnik auf große Schwierigkeiten stößt.

IV. Wir kommen nun zu der eigentlichen Elektronenmikroskopie. Hier gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Wege: 1. kann man eine Elektronenverteilung, die durch die verschiedene Emission einer Schicht zustandekommt, vergrößert abbilden, oder 2. eine Elektronenverteilung, die durch die verschiedenartige Absorption aus einem durch ein dünnes Objekt gehenden Elektronenstrahl zustande kommt, vergrößern. Wir haben hier die gleichen Verhältnisse wie bei der Aufsicht- und der Durchsichtbeobachtung in der Optik vor uns.

Die erste Methode wird zur Untersuchung des verschiedenen Emissionsvermögens emittierender Oberflächen herangezogen. Man erhält hier ein Bild, aus dessen Helligkeitsverteilung man direkte Rückschlüsse auf das Austrittspotential der Elektronen ziehen kann, und diese erlauben wieder weitgehende Rückschlüsse auf die Struktur, die Oberflächenorientierung, Adsorption usw. Die Bilder geben daher Einzelheiten wieder, die Lichtbilder kaum oder überhaupt nicht, z. B. bei Strukturuntersuchungen an glühenden Oberflächen, in der Lage sind, darzustellen.

Eine von Mahl (21) angegebene Anordnung zur Erzielung solcher Abbildungen zeigt die Fig. 19. Hier werden aus der Kathode (*K*) entweder thermisch oder lichtelektrisch durch Ultraviolettbestrahlung Elektronen ausgelöst, die durch die zylindrische Anode *B* beschleunigt und durch eine magnetische Linse (*M*) abgebildet werden. Kurz vor dem Schirm werden die Elektronen nochmals durch ein homogenes Querfeld *A* gekrümmt, so daß sie auf den seitwärts angebrachten Leuchtschirm *S* fallen, wäh-

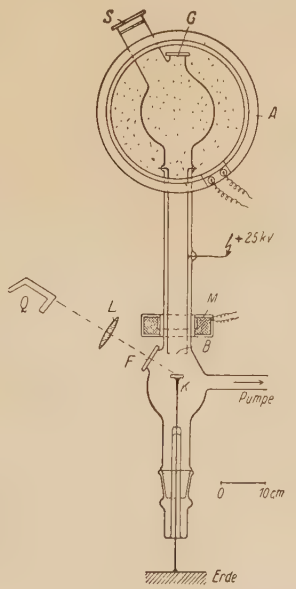
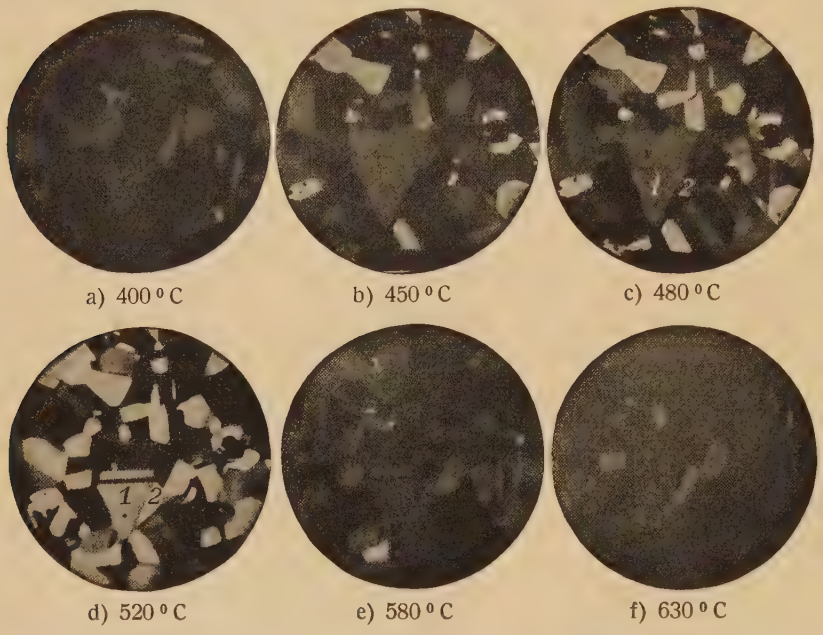


Fig. 19. Anordnung zur elektronenoptischen Abbildung von emittierenden Flächen.

rend das Fenster *G* der direkten optischen Beobachtung der Kathode dient.

Wird die Kathode mit einer Alkalischicht bedeckt, so wird an den Stellen, an denen Adsorption stattfindet, das Austrittspotential sehr stark herabgesetzt, und an diesen Stellen wird eine besonders starke Elektronenemission stattfinden und das Elektronenbild in diesem Fall besonders kontrastreich ausfallen.

Die Fig. 20 von Schenk (22) zeigt z. B. ein Glühelektronenbild einer Ni-Kathode in Cäsiumdampf bei verschiedenen Temperaturen. Durch das verschieden starke Adsorptionsvermögen treten hier die einzelnen Kristallite des Trägermetalls besonders gut hervor. Es zeigt sich, daß eine optimale Bedeckung in der Gegend von 500 Grad auftritt und bei noch höheren Temperaturen die Adsorption von Cs wieder abnimmt. Interessant ist die Beobachtung, daß nicht nur für einzelne Kriställchen die optimale Temperatur verschieden ist, sondern, daß sogar eine Umkehr des Emissionsvermögens eintreten kann, wie die Kristalle 1 und 2 in Bild *c* und *d* zeigen. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Verhalten wird wohl darin zu suchen sein, daß die Adsorptionskraft der Kristalle 2 größer ist und eine größere Anzahl der pro Zeiteinheit auftreffenden Cs-Atome bei der höheren Temperatur festzuhalten vermag als 1.



a) 400 °C b) 450 °C c) 480 °C

d) 520 °C e) 580 °C f) 630 °C

Fig. 20. Elektronenbild einer Ni-Kathode in Cs-Dampfatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.

Die Untersuchung der Elektronenemission ergab auch wertvolle Hinweise auf den Verlauf der Formierung von technischen Oxydkathoden. Bei diesen wird auf ein Trägermetall, z. B. Ni, eine feindispergierte Paste von Erdalkali-Oxyd, z. B. Ba-Oxyd, aufgetragen. Beim Erhitzen verschwindet allmählich das Oxyd, und es bildet sich ein dünner Überzug aus dem reinen Erdalkali, der noch deutlich die Struktur des kristallinen Trägermaterials erkennen läßt. Die Fig. 21 von Knecht (23) zeigt ein typisches Beispiel der allmählichen Umwandlung der Struktur einer solchen Kathode.

So gibt uns das Elektronenbild eine große Anzahl von interessanten Aussagen über die Struktur von Oberflächen, die hier aber nicht im einzelnen aufgeführt werden können (vgl. Brüche und Scherzer, S. 230ff., Busch und Brüche, S. 61ff.), die aber für das Studium von metallurgischen Umwandlungen von großem Interesse sind. Wohl wird das Elektronenbild das geätzte optische Gefügebild nicht verdrängen können — dazu ist schon die Handhabung der elektronenoptischen Apparatur viel zu umständlich, aber es ist schon wichtig, daß wir zwei sich gegenseitig ergänzende Untersuchungsverfahren zur Hand haben, die je nach Art des Problems eingesetzt werden können.

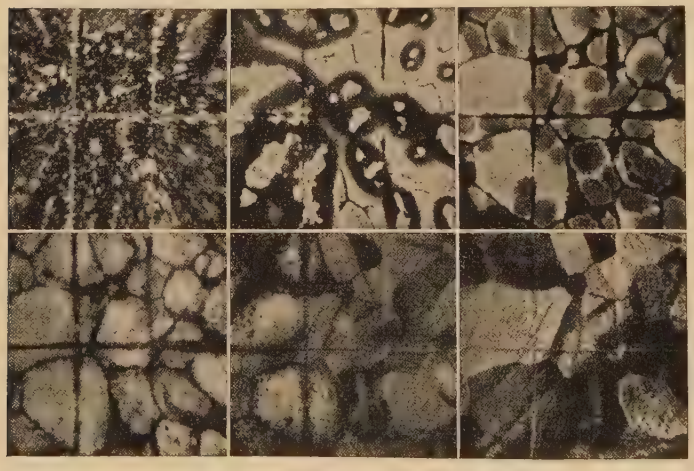


Fig. 21. Strukturumwandlung einer Oxydkathode im Verlaufe der Formierung.

Die erreichbaren Auflösungen sind hierbei nicht extrem groß. Sie sind von Brüche und Knecht (24) zu etwa 1,5 μ festgestellt.

IVb. Wir kommen nunmehr zu der zweiten Art der Elektronenmikroskopie, bei der ein weit höheres Auflösungsvermögen erreicht werden kann, nämlich zu dem Durchstrahlungsverfahren.

Hier wird das — möglichst dünne — Objekt auf einer extrem

dünnen Trägerfolie von einem gleichmäßigen Elektronenstrahl durchstrahlt. Dann kann ein einfallendes Elektron folgende 3 Wege durchmachen. Fig. 22. 1. Es bleibt im Präparat voll-

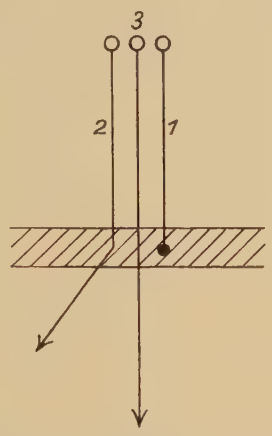


Fig. 22. Elektronendurchgang durch ein dünnes Objekt.

ständig stecken, 2. Es wird, wenn es in großer Nähe irgendeines Atomkernes vorbeikommt, um einen großen Winkel abgelenkt, d. h. gestreut und 3. kann es fast unabgelenkt durch das Präparat hindurchgelangen und wird hierbei nur einen kleinen Geschwindigkeitsverlust erleiden. Und nur diese unabgelenkten und ungestreuten Elektronen werden von den Linsensystemen des Elektronenmikroskopes wieder erfaßt und als vergrößertes Bild wiedergegeben. Die Zahl der abgelenkten und absorbierten[5]) Elektronen ist in erster Näherung proportional der durchstrahlten Massendicke, und entsprechend ist dann die Helligkeitsverteilung, die auf dem Schirm oder der photographischen Platte beobachtet wird.

Diese Art der Untersuchung ist von Interesse, 1. weil, wie wir gesehen haben, die den Elektronen zuzuordnende Wellenlänge so klein ist, daß es prinzipiell möglich ist, das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen um Größenordnungen zu übertreffen, und 2. weil die Sichtbarmachung nach anderen Gesetzen erfolgt wie beim Licht. Hier ist es die Verschiedenheit des Brechungs- und Absorptionskoeffizienten, die zum Teil im Verein mit sehr kunstvoll entwickelten Färbeverfahren das Bild ergibt, dort erfolgt die Differenzierung des Bildes nach der Massendicke.

Nach dem bis jetzt gesagten ist es ohne weiteres verständlich, wie ein solches Elektronenmikroskop beschaffen sein muß. Es muß enthalten: 1. eine Elektronenquelle, 2. eine Konzentrationseinrichtung, die die Elektronen auf dem Objekt vereinigt, 3. das Objekt, 4. und 5. eine oder mehrere elektrische oder magnetische Sammellinsen, die die Intensitätsverteilung der durch das Objekt gehenden Elektronen auf 6. einem Leuchtschirm oder einer photographischen Platte abbilden.

Die nächste Fig. 23 stellt in der Mitte die Ansicht eines magnetischen Elektronenmikroskopes von Borries und Ruska (29) dar. Es besteht aus einem Metallrohr, an dem man die 3 Magnetspulen — erkenntlich an den Kühlwasserzuleitungen — bemerken

[5]) Hierbei ist die Zahl der absorbierten Elektronen klein gegenüber der der gestreuten.

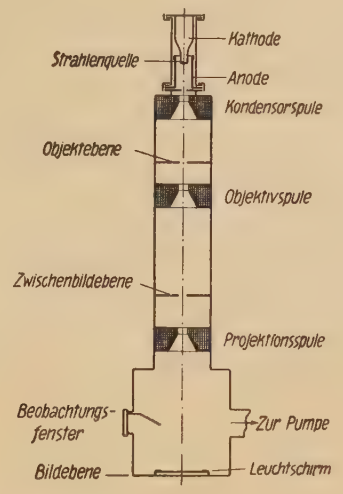


Fig. 23a

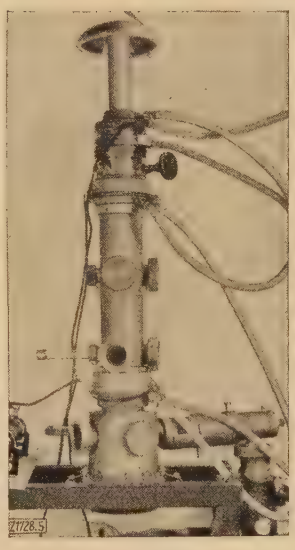


Fig. 23b

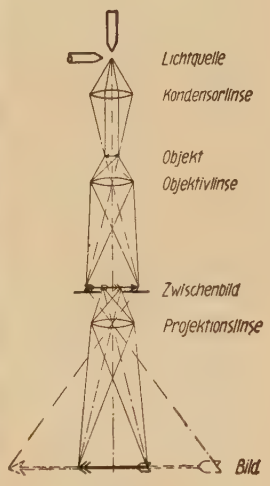


Fig. 23c

Fig. 23. Magnetisches Elektronenmikroskop nach Borries und Ruska.

kann. In der Mitte sind Beobachtungsfenster usw., rechts daneben sehen wir das optische Ersatzbild, während die linke Seite des Bildes die prinzipielle Anordnung darstellt. Am Ansichtsbild erkennt man weiter die Beobachtungsfenster zur Beobachtung des Zwischenbildes und des vergrößerten Bildes, ferner den Pumpansatz und schließlich zwischen den beiden oberen Magnetspulen die Justiervorrichtung für das Objekt. Weiterhin gehören zum Mikroskop Einschleusvorrichtungen für photographische Aufnahmeplatten und für die Objekte selbst, die aber im Lichtbild nicht ersichtlich sind.

Was das Auflösungsvermögen anlangt, so ist es bei den Lichtmikroskopen im Laufe der langjährigen Entwicklung gelungen, die Abbildungsfehler so klein zu halten, daß das Auflösungsvermögen in

erster Linie durch die Wellennatur des Lichtes begrenzt wird.

Beim Elektronenmikroskop hat man dagegen noch mit einer Anzahl von Störungsquellen zu rechnen, die einstweilen noch das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen begrenzen, das infolgedessen heutzutage noch weit unter dem durch die Wellenlänge der Elektronenstrahlung gegebenen Wert liegt. v. Ardenne (25) hat eine eingehende Diskussion der einzelnen Abbildungsfehler[6]) gegeben. Danach kommen als Abbildungsfehler in Betracht:

1. Beugungsfehler. Für den Fall, daß die gesamte Objektivöffnung (Apertur $\sim 10^{-2}$) von den durch das Objekt gegangenen Elektronen beaufschlagt wird und diese im Bild konzentriert werden, würde das für 50 kV-Elektronen erreichbare Auflösungsvermögen aus der Abbe'schen Beziehung zu (Wellenlänge : Objektivapertur) $= 5 \cdot 10^{-9} : 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mm $= 0{,}5$ mμ berechnet werden. Neuere Untersuchungen von B. v. Borries und E. Ruska (26) haben nun gezeigt, daß die Abbildung nur von solchen Elektronen erfolgt, die in der Einfallsrichtung ungestreut oder höchstens um den auf der Wellennatur beruhenden Winkel $\alpha = \frac{\lambda}{\delta}$ (δ = Auflösung) das Objekt verlassen. Dies konnten die Verfasser feststellen aus den Tatsachen: 1. daß die Bildhelligkeit nur wenig abhängt von der Größe der Objektivöffnung, 2. daß das Bild durch Verwinkelung des Kondensatorstrahlenganges auf dem Schirm wandert, und 3. daß das Auflösungsvermögen bei Änderung der Objektivapertur ungeändert bleibt. Man muß daher annehmen, vorausgesetzt, daß man überhaupt die Abbe'sche Beziehung in dieser Weise anwenden darf, daß die Kondensatorapertur für das Auflösungsvermögen maßgebend ist. Da diese bei 10^{-3} liegt, wird das theoretische Auflösungsvermögen bei 5 mμ liegen und mit steigender Kondensatorapertur zunehmen.

2. Einer solchen Zunahme des Auflösungsvermögens wirkt aber entgegen die Bildverschlechterung bei steigender Beaufschlagung durch die Öffnungsfehler der magnetischen Objektivlinse. Das durch den Öffnungsfehler gegebene Auflösungsvermögen liegt nach v. Ardenne für 50 kV-Elektronen und einer Objektivapertur von 10^{-2} bei 2 mμ. Rechnet man hier mit der kleineren Kondensatorapertur, so würde man jedoch zu einem entsprechend höheren Auflösungsvermögen gelangen.

Durch diese Öffnungsfehler im Verein mit den Beugungsfehlern wird zur Zeit die theoretische Grenze der Leistungsfähigkeit gegeben. Man kann die Öffnungsfehler verkleinern durch Erniedrigung der Kondensatorapertur, damit werden aber wieder die Beugungsfehler größer und umgekehrt.

Ein weiterer Fehler besteht in der Chromasie der Linsen. In beiden Linsensystemen, sowohl für elektrische als auch für magnetische, ist die Brennweite proportional der Strahlspannung, d. h. die Brennweite nimmt mit wachsender Elektronengeschwindigkeit zu. Das bedeutet nun, daß die Elektronengeschwindigkeit sehr genau konstant gehalten werden muß, also die Beschleunigungsspannung nur sehr wenig schwanken darf, und zwar sind bei 50000 Volt Schwankungen bis zu ± 5 Volt noch eben zulässig. Eine solche Konstanz bedingt sehr sorgfältig ausgebildete Regelvorrichtungen (27) und liegt gerade an der Grenze des technisch möglichen.

Außerdem erleiden aber die Elektronen beim Durchgang durch das Objekt einen Geschwindigkeitsverlust, der die Homogenität des Strahles weiterhin vermindert. Hier ist zunächst zu fordern, daß die Dicke der Objekte unter einem bestimmten Wert — nach Lenard (28) der Parallelfalldicke — bleibt, und die für Eiweiß und 60 kV Elektronen bei 0,15 μ liegt, da sonst die Elektronen diffus gestreut werden. Dann ist für kleinere Schichtdicken der eintretende Geschwindigkeitsverlust proportional der durchstrahlten Massendicke und beträgt z. B. für Eiweiß und eine Schichtdicke von $5 \cdot 10^{-5}$ mm bei 50 kV-Elektronen im Mittel 20 Volt.

Den diesem Wert entsprechenden chromatischen Fehler berechnet v. Ardenne zu 10 mμ, während für Schichtdicken von 10^{-3} mm der chromatische Fehler bei 100 mμ liegt.

Man sieht also, daß der chromatische Fehler mit der Objektdicke zunimmt und daß die höchste Auflösung bei den dünnsten Objekten erreicht wird. Fehler können weiterhin durch die räumliche Streuung der Elektronen an den Atomkernen entstehen. Sie können jedoch vernachlässigt werden, wenn die dem Objektiv zugekehrte Seite des Präparates abgebildet wird:

Eine weitere Störung kann durch Aufladungen der Objekte durch die absorbierten Elektronen, die ja nicht nur ihren Bewegungsimpuls, sondern auch ihre Ladung auf das Objekt übertragen, erfolgen. In der Praxis zeigt sich aber, daß die Fehler in der Regel vernachlässigt werden können.

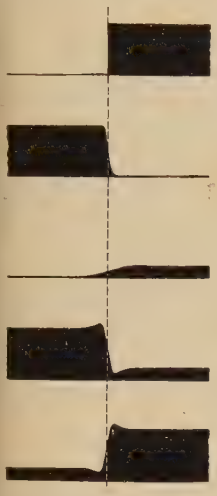
Außerdem können magnetische und mechanische Störfelder und mechanische Erschütterungen die Abbildung beeinträchtigen. Wenn z. B. das Objekt nur um 10^{-4} mm hin und herschwankt, wird das Bild bei 30000facher Vergrößerung bereits um den Betrag von 3 mm verschoben, als Abbildung also unbrauchbar. Auch die Anforderungen an eine einwandfreie magnetische Abschirmung sind sehr groß. Störfelder von 10^{-5} Gauß (zum Vergleich: das Erdfeld beträgt einige Zehntel Gauß) sind schon nicht mehr zulässig.

Die Abbildungsfehler, speziell die Öffnungsfehler des Objektives wirken sich [wie B. v. Borries und E. Ruska (29) zeigen] in der Weise aus, daß sie um die Konturen helle bzw. dunkle Säume hervorrufen, wie dies die nächste Fig. 24 zeigt, die den Rest eines

Fig. 24. Saum am Rest eines Objektträgerfilmes.

[6]) Die Größe der Abbildungsfehler ist hierbei in die Objektebene zurückprojiziert zu denken.

Trägerfilmes darstellt. Das Zustandekommen solcher Konturen werde in der nächsten Fig. 25 erläutert. Sie werden bedingt durch das verschieden schnelle Abklingen der Schwärzungsverteilung hinter einer Grenze zwischen einem masseerfüllten und einem massefreien Raum, die zusammengesetzt eine Verteilung ergeben, wie sie auf den Aufnahmen beobachtet wird. Der wahre Ort der Grenzlinie befindet sich dann in der Mitte zwischen den beiden Säumen. Für kleine Objekte ergibt die gleiche Überlegung, wie die Fig. 26 zeigt, nur einen einzigen hellen Saum. Die wahre Ausdehnung wird hier gegeben durch die Stelle, wo auf der Platte zwischen größter und kleinster die mittlere Schwärzung herrscht, und die gegebenenfalls durch Ausphotometrierung ermittelt werden muß.



Massenverteilung im Objekt.

Elektronenverteilung im Bild des linken, massefreien Bereichs.

Elektronenverteilung im Bild des rechten, massendicken Bereichs.

Resultierende Elektronenverteilung im Bild und Schwärzungsverteilung auf der Platte.

Schwärzungsverteilung auf dem Abzug.

Fig. 25. Erklärung des hellen Hofes dichter Objekte und des dunklen Hofes dünner Objekte.

Massenverteilung im Objekt.

Elektronenverteilung im Bild der äußeren, massendünnen Bereiche.

Elektronenverteilung im Bild des inneren, massendicken Bereichs.

Resultierende Elektronenverteilung im Bild und Schwärzungsverteilung auf der Platte.

Schwärzungsverteilung auf dem Abzug.

Fig. 26. Abbildung kleiner, gegenüber dem Trägerfilm nicht dicker Objekte.

Nach dieser Diskussion der Abbildungsfehler mögen noch ein paar Worte über das Zustandekommen des Kontrastes gesagt werden, denn zur einwandfreien Erkennung und Unterscheidung der Bildelemente ist ja auch ein hinreichender Kontrast erforderlich. Es ist zu fordern, daß die Schwärzungsunterschiede auf der photographischen Platte mindestens 10 Proz. betragen. Das besagt aber — die Elektronenabsorption und -streuung ist, wie schon besprochen, proportional der Massendicke —, daß bei homogenen Objekten Dickenunterschiede von mindestens 10 Proz. bestehen müssen, wenn sie noch getrennt wahrgenommen werden sollen. Zur Untersuchung sehr feiner Objekte sind auch aus diesem Grunde sehr dünne Trägerfolien erforderlich.

Eine Methode, um die Kontraste zu erhöhen, besteht in der Anfärbung der Objekte mit Schwermetallsalzen, die nicht nur den Vorteil höherer Dichte, sondern auch den einer größeren Ordnungszahl haben und durch die sich die erkennbaren Dickenunterschiede noch im Verhältnis

$$\frac{A_2}{\varrho_2} \cdot Z_2^2 \Big/ \frac{A_1}{\varrho_1} \cdot Z_1^2$$

weiter herabdrücken lassen.

Von wesentlicher Bedeutung ist weiterhin die Energieaufnahme in den Objekten. Man muß nämlich bedenken, daß der Wärmedurchsatz bei den Betriebsbedingungen des Elektronenmikroskopes (50000 Volt und 1 MA/mm²) 50 Watt/mm² erreicht, und der pro Volumen (die Objekte sind ja extrem dünn) beträchtliche Werte ausmachen kann. Für den Energieumsatz ist der mittlere Geschwindigkeitsverlust im Objekt maßgebend. Nehmen wir diesen für eine Schichtdicke von 5×10^{-5} mm zu etwa 20 Volt an[7]), so kommen wir auf den viel kleineren Wert 0,02 Watt/mm². Diese Belastung wird um so besser vertragen, je kleiner die Objektträgerblende[8]) ist, da die Wärmeableitung proportional mit dem Radius, die Wärmeaufnahme aber proportional mit dem Quadrat des Radius abnimmt, wobei auch zu bedenken ist, daß die mechanische Stabilität der Trägerfolien umgekehrt proportional zu ihrer Größe ist.

Übrigens nimmt der mittlere Geschwindigkeitsverlust und damit auch die entwickelte Wärmemenge für eine gegebene Folie mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit ab [vgl. Lenard (28)], so daß sich auch aus diesem Grunde empfiehlt, mit der Strahlspannung möglichst hoch zu gehen.

Was die Untersuchungstechnik [H. Ruska (30)] mit dem Elektronenmikroskop anlangt, so besteht eigentlich das Hauptproblem in der Herstellung und geeigneten Vorbereitung der Objekte. Sofern man diese nicht freitragend oder auf feinen Netzen auf dem Objektträger aufbringen kann, wie z. B. Diatomeen oder dergleichen, ist man auf die Benutzung von Trägerfolien angewiesen, die man heute nach einem von Angerer (31) angegebenen und von H. Ruska modifizierten Verfahren in der Weise herstellt, daß man auf einer an Amylalkohol gesättigten W.-Oberfläche eine Lösung von Kollodium in Amylazetat aufbringt. Nach Verdunsten des Amylazetats wird der Film auf dem Objektträger aufgefangen. Auf diese Weise lassen sich homogene Filme bis herab zu einer Dicke von 10^{-5} mm herstellen. Auf diese werden nach dem Trocknen auf der dem magnetischen Objektiv zugekehrten Seite die Objekte aufgebracht, die sorgfältig vor Staub zu schützen sind, und wobei darauf

[7]) Diese Werte aus einer Arbeit von v. Ardenne (25). Sie entsprechen etwa den von Borries und Ruska aus (29).

[8]) Ihr Durchmesser liegt bei 0,02—0,3 mm.

zu achten ist, daß die Filme nicht zu dick mit Objekten beschickt werden.

Die so hergestellten Objekte werden dann in die evakuierte Entladungsröhre eingeschleust und durch eine Justiervorrichtung in den Strahlengang gebracht.

Die Einstellung der Vergrößerung im Elektronenmikroskop erfolgt auf einem in der Röhre befindlichen Leuchtschirm. Für die Aufnahme, die auf ebenfalls in die Röhre eingeschleuster photographischer Platte erfolgt, kann der Leuchtschirm beiseitegeklappt werden.

Bei sehr feinen Objekten sind die Kontraste auf dem Leuchtschirm so klein, daß eine einwandfreie Justierung und Scharfeinstellung nicht mehr gelingt. Zur bequemeren Scharfeinstellung werden hierbei scharf kontrastierende Metallsolpartikeln im Objekt eingelagert, die auch auf den nachfolgenden Aufnahmen als dunkle Partikel sichtbar sind.

Die Einstellung wird erleichtert durch die Tatsache, daß die Tiefenschärfe infolge der kleinen Aperturen des Strahlenganges sehr groß ist. Bei einer Kondensatorapertur von 10^{-3} und einem Auflösungsvermögen von 10 mμ beträgt die Tiefenschärfe 10 μ, d. h. um diesen Betrag kann die Lage des Objektes gegenüber der Objektivlinse variieren, ohne daß eine wesentliche Verschlechterung der Bildqualität die Folge ist.

v. Ardenne (32) diskutiert die Frage, ob schließlich der Vergrößerung durch die zunehmende Helligkeitsverminderung des Leuchtschirmbildes und den damit verbundenen Einstellschwierigkeiten nicht eine Grenze gesetzt sei. Er schlägt vor, für die Einstellung bei sehr hohen Vergrößerungen durch besonders große Aperturen des Strahlenganges eine große Intensität zu erzielen und für die Aufnahme selbst durch eingesetzte Blenden einen lichtschwächeren — dafür aber schärfer abbildenden — Strahl zu verwenden.

In der gleichen Arbeit behandelt v. Ardenne die Frage des Elektronendunkelfeldmikroskopes, bei dem durch Ausblendung des direkten Strahles eine dem Ultramikroskop entsprechende Beugungsabbildung erfolgt und noch Teilchen, deren Größe unter dem Auflösungsvermögen des Instrumentes liegt, wahrgenommen werden sollten.

Eine weitere wichtige Frage ist nun, aus den Aufnahmen geeignete Rückschlüsse auf das Objekt zu ziehen, wobei man sich vor Augen halten muß, daß durch Evakuieren, Austrocknen und den Einfluß des Elektronenbombardements immerhin Veränderungen in den teilweise sehr empfindlichen organischen Bestandteilen stattfinden können. Es war ja lange Zeit der Haupteinwand gegen die Elektronenmikroskopie, daß die Objekte eine solche Behandlung überhaupt nicht vertragen würden. Immerhin muß man auch heute noch bei einer Ausdeutung der erhaltenen Aufnahmen recht kritisch vorgehen, um keine Fehlschlüsse zu ziehen.

Die nächsten Aufnahmen zeigen einige Vergrößerungen biologischer Objekte, und zwar handelt es sich um die Sichtbarmachung von Tabakmosaikvirus.

In der ersten Fig. 27 sieht man Aggregate parallel orientierter Mizellen, während in der nächsten Fig. 28 eine Reihe einzelner Viren sichtbar sind. Die Länge der Teilchen beträgt 150, 300 bis 1800 mμ, während die Breite zu 15—20 mμ gemessen wird (durch Ausphotometrieren der Schwärzung quer zur Achse). Das Auflösungsvermögen der Aufnahmen liegt hier

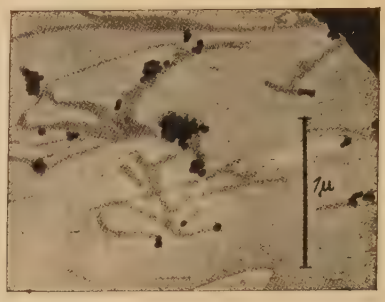


Fig. 27. Tabakmosaikvirus. Zusammengelagerte Aggregate.

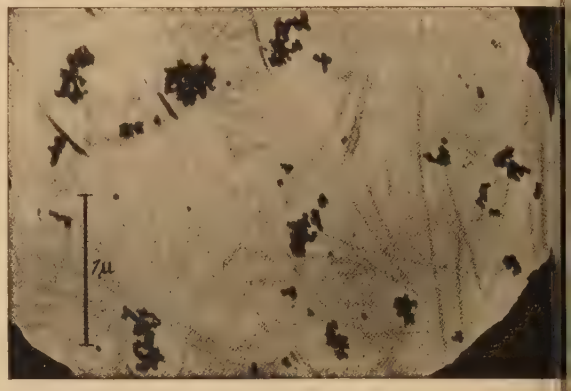


Fig. 28. Tabakmosaikvirus. Einzelstrukturen.

bei etwa 10 mμ. Die Bilder sind elektronenoptisch mit 20000facher Vergrößerung aufgenommen und teilweise lichtoptisch nachvergrößert worden. Der eingezeichnete Maßstab gibt einen guten Anhalt.

Wesentlich schwieriger ist es dagegen, das hohe Auflösungsvermögen bei der Untersuchung dickerer Gewebeschichten zum Studium des Zell- und Gewebeaufbaues anzuwenden.

Mit zunehmender Dicke der durchstrahlten Schicht nimmt der Geschwindigkeitsverlust der durchgegangenen Elektronen zu, und in gleicher Weise wachsen die chromatischen Linsenfehler des magnetischen Objektives an. Hinzu kommt noch, daß für Schichtdicken oberhalb der „Parallelfalldicke", die hier etwa 0,15 μ beträgt, die räumliche Streuung an den Atomkernen stärker zur Geltung kommt, wodurch ebenfalls die Abbildung verschlechtert wird. Außerdem erfordert die starke Wärmeentwicklung besondere Maßnahmen (Kühlung des Objektes, Begrenzung des Strahlstromes, Fixierung der Zellen), um die Veränderungen der empfindlichen Zellsubstanz so klein wie möglich zu halten, und bei den Aufnahmen den ursprünglichen Verhältnissen möglichst anzunähern. Außerdem ist auch die Evakuierung der Zellsubstanz nicht ohne Einfluß. Schließlich können auch die Aufladungserscheinungen der Zellsubstanz, worauf Sommerfeld und Scherzer hinwiesen, zu Störungen der Abbildung Anlaß geben.

Mit diesen Fragen, speziell mit Gewebeaufnahmen, befassen sich Untersuchungen von Krause (33), der auch einige Figuren veröffentlicht hat. An diesen läßt sich erkennen, wie schwierig es ist, bei dicken

Schichten das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes zu übertreffen, und es ist fraglich, wie weit es in Zukunft möglich sein wird, das hohe Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen bei solchen Untersuchungen auszunutzen.

Marton (34) hat für elektronenoptische Zellaufnahmen und Gewebeuntersuchungen die Zellen mit Osmiumsäure präpariert und erhält hierbei im wesentlichen Schattenbilder der nach Zerstörung der ursprünglichen Zellsubstanz verbleibenden Osmiumsäureeinlagerungen. Weitere Versuche, bei denen er unpräparierte Gewebe auf dünnen gekühlten Aluminiumfolien durchstrahlte, ergaben infolge der diffusen Streuung im Al nur sehr verwaschene Wiedergabe der Zellsubstanz als solcher. Über Anwendungen des Elektronenmikroskopes auf kolloidchemische Fragestellungen siehe z. B. D. Beischer und F. Krause (35).

Neben dem magnetischen Elektronenmikroskop, dessen Konstruktion am frühesten, und zwar zunächst im Hochspannungsinstitut der Technischen Hochschule Berlin und darauf in den Forschungslaboratorien der Siemens und Halske A. G. durchgeführt wurde, und das daher zur Zeit das größte Auflösungsvermögen besitzt, sind noch eine Reihe weiterer Elektronenmikroskope angegeben worden, die im folgenden angeführt werden sollen.

IVc. Hier ist zunächst das elektrische Elektronenmikroskop zu nennen. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung berichtete Mahl (36) aus dem Forschungsinstitut der AEG., daß es ihm gelungen sei, mit einem elektrischen Elektronenmikroskop ein Auflösungsvermögen von 30—40 mμ zu erreichen. Dieser Wert liegt ebenfalls unter der äußersten Grenze des Lichtmikroskops und man muß immerhin bedenken, daß das elektrische Elektronenmikroskop erst am Anfang seiner Entwicklung steht und daß noch vor kurzem die Ansicht vertreten wurde (37), es sei überhaupt nicht möglich, mit dem elektrischen Elektronenmikroskop die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskopes zu unterschreiten. Die Hauptschwierigkeit liegt für den elektrischen Fall darin, daß es viel schwerer ist, die zur Abbildung erforderlichen elektrischen Felder einer Linse von kleinen Dimensionen unterzubringen als bei magnetischen Linsen, wo man die Feldverteilung durch Kerne aus hochpermeablem Material weitgehend beeinflussen kann.

Zu einer weiteren Klasse von Elektronenmikroskopen kommt man, wenn man sich mit Hilfe elektronenoptischer Methoden ein extrem verkleinertes Bild des Kathodenstrahles herstellt — eine sogenannte Elektronensonde nach v. Ardenne (38). Es lassen sich so nach zweistufiger Verkleinerung mit Hilfe von magnetischen Linsen Strahlquerschnitte herstellen, die um den Faktor 10^5—10^6 kleinere Ausmessungen wie der Ausgangsstrahl haben. Die Herstellung hat v. Ardenne eingehend diskutiert. Es ist prinzipiell und auch praktisch durchaus möglich, Strahlquerschnitte von weniger als 10 mμ Durchmesser herzustellen.

Hand in Hand mit einer solchen Verkleinerung geht eine entsprechende Abnahme des durch den Strahlquerschnitt fließenden Stromes. Da das Produkt aus (Licht-) Strom mal Fläche nach den Gesetzen der Optik höchstens konstant, in Wirklichkeit aber je nach dem Öffnungsverhältnis der Linsen kleiner als eins werden wird, beträgt der Sonderstrom bei 10^{-5}facher linearer Verkleinerung höchstens das 10^{-10}fache des Ausgangsstrahlstromes, das sind größenordnungsmäßig 10^{-12} A und weniger.

Mit Hilfe eines auf diese Weise verkleinerten Brennflecks lassen sich Abbildungen auf zweierlei Weise erzielen.

1. Durch eine einfache Zentralschattenprojektion, wie es Boersch (39) im Forschungsinstitut der AEG. kürzlich verifiziert hat. Es ist nämlich leicht einzusehen, daß, da das Auflösungsvermögen von Schattenbildprojektionen sich in der gleichen Größenordnung hält wie die Lichtquelle, auf diese Weise leicht Auflösungen unterhalb der von Lichtmikroskopen erreicht werden können. Die nächste Fig. 29 zeigt eine auf diese Weise erhaltene Figur eines Heuaufgußpräparates, bei dem das erreichbare Auflösungsvermögen bei 50 mμ liegt.

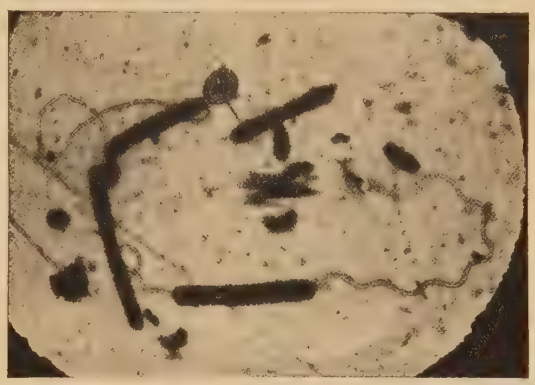


Fig. 29. Zentralschattenprojektion eines Heuaufgußpräparates.

Einer der Hauptvorteile liegt darin, daß die durch das Präparat gegangenen und in ihrer Geschwindigkeit unterschiedlich stark abgebremsten Elektronen nicht noch einmal den chromatischen Abbildungsfehlern der magnetischen Objektive unterliegen; als Hauptnachteil wäre wohl die besonders bei hohen Auflösungsvermögen extrem niedrige Bildhelligkeit, die lange Belichtungszeiten erfordert, zu nennen.

2. v. Ardenne hat seinerseits eine Methode ausgearbeitet, mit Hilfe der Elektronensonde sogenannte Rasterbilder herzustellen. Das Verfahren entspricht dabei dem aus der Fernsehtechnik üblichen, ein Bild in einzelne Bildpunkte zu zerlegen, diese abzutasten und wieder zu einem zweiten Bild zusammenzustellen, mit dem Unterschied, daß hier alle Dimensionen auf der Sendeseite — Objekt, abgetastete Fläche, Strahlquerschnitt — extrem klein sind, während das Bild auf der Empfangsseite normale Dimensionen aufweist.

Die Fig. 30 zeigt die praktische Durchführung dieses Vorschlages von v. Ardenne. Das Bild der Kathode wird durch die zwei magnetischen Linsen entsprechend verkleinert und durch zwei zwischen den beiden Linsen angebrachte Ablenksysteme über das Objekt geführt. Die Registrierung erfolgt hier auf photographischem Wege auf einem auf einer im Vakuum befindlichen Trommel aufgespannten Film. Die Trommel wird von außen durch einen Schliff synchron zu der Objektabtastung um ihre Achse gedreht, und zwar in der Weise, daß jeder Zeile des Objektes eine Trommelumdrehung ent-

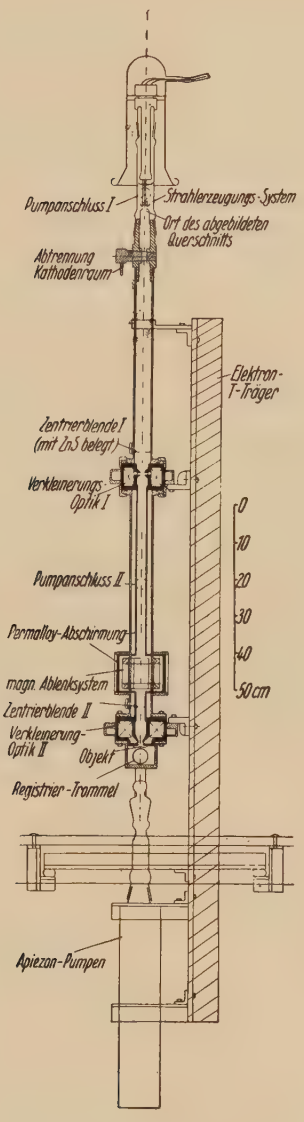


Fig. 30. Prinzipanordnung des Elektronenrastermikroskopes.

spricht. Gleichzeitig wird die Trommel in Richtung ihrer Achse weitergeführt, so daß nach einer Umdrehung der Film um einen Zeilenabstand fortbewegt wird. Auf diese Weise wird jedem Punkt des Objektes ein Element des Registrierfilmes eindeutig zugeordnet — und die Vergrößerung ist gegeben durch das Verhältnis der Dimensionen von abgetastetem Objekt zu denen des Registrierfilmes, das leicht beliebig groß gemacht werden kann.

Die Schwärzung des Filmes erfolgt einfach in der Weise, daß die zu belichtenden Bildelemente sich gerade hinter dem Objekt befinden. Dann wird der feine durchgehende Elektronenstrahl den Film gerade entsprechend der Absorption des Objektes an der betreffenden Stelle schwärzen, wobei noch eine besondere Blende dafür sorgt, daß nur die unabgelenkt durch das Objekt gehenden Teile des Strahles, nicht aber die gestreute Strahlung, auf den Film gelangen kann.

Die Registrierung kann auch indirekt erfolgen, indem z. B. der Elektronenstrahl einer Braun'schen Röhre synchron mit dem abtastenden Strahl der Elektronensonde abgelenkt wird und die Intensität des Elektronenstrahles durch den Strom eines hinter dem Objekt angebrachten Elektronenauffängers gesteuert wird. Dieser Elektronenauffänger kann entweder auf die Strahlelektronen der Sonde ansprechen, dann erhält man ein Hellfeldbild, d. h. das Bild wird dort am hellsten, wo das Objekt am durchlässigsten ist, oder der Elektronenauffänger kann nur auf die Streuelektronen ansprechen, dann erhält man ein entsprechendes Dunkelfeldbild, auf dem sich die streuenden Objekte als helle Punkte herausheben.

Dieser letzte Vorschlag der indirekten Registrierung ist indessen noch nicht praktisch durchgeführt worden.

Die nächste Fig. 31 gibt eine Mikrophotographie einer direkten photographischen Registrierung. Das Auflösungsvermögen beträgt dabei, wie aus dem scharfen Verlauf der Filmschwärzung hervorgeht, in der Zeilenrichtung etwa 10^{-5} mm. Quer zur Zeilenrichtung ist das Auflösungsvermögen durch den Zeilenabstand gegeben, der hier noch verhältnismäßig groß ist, so daß das Auflösungsvermögen in dieser Richtung nicht so gut ist.

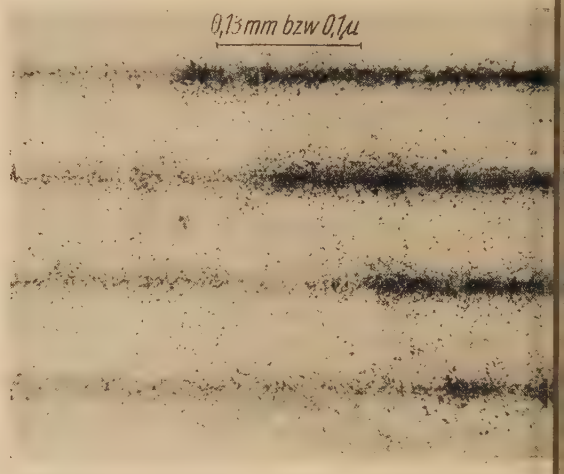


Fig. 31. Mikrophotographie eines Rasterbildes.

Die Vorteile des Verfahrens bestehen ebenso wieder darin, daß die chromatischen Linsenfehler, die bei der Streuung der Geschwindigkeitsverluste im Objekt besonders stören, in Fortfall kommen; anderseits ist die Handhabung, vor allem die Einstellung schwieriger, und man hat hier die Schwierigkeiten in der Herstellung eines gleichmäßigen Rasterbildes, die bekanntlich nicht so leicht zu bewältigen sind.

Immerhin liegen auch hier bereits experimentelle Ergebnisse vor, wie die nächste Fig. 32 zeigt, die eine Darstellung von Kolibakterien gibt. Man erkennt auf dem Bilde die Konturen von länglich ovalen Bakterien, in der gekennzeichneten Stelle befinden sich zwei nebeneinanderliegende Bakterien. Die Darstellung sieht auf den ersten Blick etwas ungewohnt aus und erfordert eine gewisse Übung in der Deutung der Konturen.

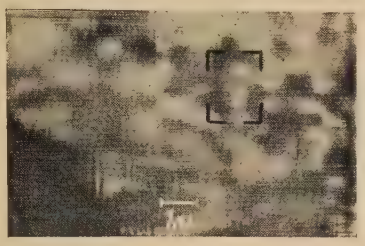


Fig. 32. Rasterbild von Kolibakterien.

Bei der Eigenart der Aufnahmetechnik mit dem Rastermikroskop, bei dem weder die räumliche Streuung der Elektronen noch die Geschwindigkeitsverluste stören, und außerdem die thermische Belastung der Objekte besonders klein bleibt, besteht möglicherweise am ehesten die Möglichkeit, die Untersuchung dickerer Gewebeschichten und von Zellen des Zellaufbaues mit Erfolg durchzuführen.

Die Untersuchung dickerer Gewebeschichten stellt ja für das direkte Elektronenmikroskop mit nachfolgender Vergrößerung aus den genannten Gründen (Streuung im dicken Objekt, große chromatische Abbildungsfehler und zu starke thermische Belastung der Objekte) eine äußerst schwierige Aufgabe dar, bei der man heute noch nicht in der Lage ist, die Leistungsfähigkeit des Elektronenmikroskopes auszunutzen und über das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen wesentlich herauszukommen.

Schließlich sei bemerkt, daß die Anordnung des Rastermikroskopes die prinzipielle Möglichkeit gibt, die Objekte auch außerhalb des Vakuums zu untersuchen. Mit Hilfe eines sehr dünnen Lenardfensters kann man die Elektronen in der Luft zunächst noch in einem sehr feinen Bündel herausbringen.

Dabei können die Aufnahmen wiederum nach beiden Methoden, direkte photographische Registrierung oder Registrierung nach elektrischer Verstärkung, erfolgen.

Auf eine andere ebenfalls von v. Ardenne angegebene Anwendungsmöglichkeit sei noch hingewiesen, und zwar als Mikromanipulator von extremer Feinheit. Infolge der großen Feinheit und der einfachen Ablenkbarkeit von Elektronenstrahlen erscheint es möglich, mit Hilfe der Sonde lokale Eingriffe in biologische Objekte zu tätigen, z. B. in Zellkerne von Zellen, die auf der Außenseite eines Lenardfensters aufgebracht werden. Eine gleichzeitige lichtmikroskopische Beobachtung würde eine genaue Festlegung des Ortes des Angriffes erlauben. Die Stromdichte der Sonde kann dabei so hoch getrieben werden, daß sie ausreicht, um im Objekt bleibende Veränderungen hervorzurufen.

Mit dieser Aufzählung sei der Überblick über die Grundlagen und die Ergebnisse der Elektronenoptik und Elektronenmikroskopie beschlossen.

Gerade die Elektronenmikroskopie kann für die Kolloidchemie von großer Bedeutung werden, da dem Forscher hiermit ein neues Hilfsmittel in die Hand gegeben ist, mit dem er in das Gebiet der kolloiden Dimensionen vordringen kann. Dieses Gebiet liegt ja in einem Bereich, in den das Lichtmikroskop nicht mehr oder nur auf indirektem Wege eindringen kann, anderseits ist es aber wieder weit von dem molekulardispersen Gebiet entfernt, auf dem man auf andere Weise strenge Aussagen erhalten kann. So sind die Kolloidchemiker bisher zur Bestimmung von Teilchengröße, -form und -gestalt auf indirekte Methoden angewiesen gewesen, die mit großer Scharfsinnigkeit und Geduld in großer Zahl angewendet und erprobt wurden. Das Elektronenmikroskop gibt nun eine Möglichkeit, auf direktem Wege deren Aussagen nachzuprüfen, zu bestätigen und wenn notwendig, auch richtigzustellen.

Zusammenfassung.

Nachdem de Broglie die Wellennatur der Elektronenstrahlen und Busch die Abbildungsgesetze für homogene Magnetfelder theoretisch abgeleitet haben, war die Möglichkeit einer Elektronenoptik gegeben, die anschließend mit großer Schnelligkeit praktisch entwickelt worden ist. In der vorliegenden Übersicht wird zuerst — nach einem kurzen Hinweis auf die lichtoptischen Abbildungseigenschaften — die Herstellung von Linsen für Elektronenstrahlen mit Hilfe elektrischer und magnetischer Felder dargestellt.

Als einige technische Anwendungsbeispiele der Elektronenoptik werden die Braun'sche Röhre, der Bildwandler und der Elektronenvervielfacher und einige Arten von Elektronenmikroskopen besprochen. Weiter wurde auf die Möglichkeit einer elektronenoptischen Abbildung von emittierenden Kathoden eingegangen und das Auflösungsvermögen und die Abbildungseigenschaften der Elektronenmikroskope abgeleitet, sowie an Hand von einigen ausgewählten Aufnahmen gezeigt.

Literaturverzeichnis.

1. E. Brüche und O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik (Berlin 1938).
2. Busch und E. Brüche, Beiträge zur Elektronenoptik (Leipzig 1937).
3. H. Siedentopf, Kolloid-Z. **36** (E), 19 (1925).
4. L. de Broglie, Ann. Physique **3**, 22 (1925). Thèses (Paris 1924).
5. G. A. Kausche, E. Pfankuch und H. Ruska, Naturwiss. **27**, 292 (1939).
6. A. B. Wood, J. Amer. J. E. E. **63**, 1046 (1925).
7. H. Graupner, Arch. Elektrotechn. **26**, 725 (1932).
8. H. Busch, Ann. Physique **81**, 374 (1926).
9. M. Knoll, Z. Physik **78**, 318 (1932).
10. E. Ruska, Z. Physik **87**, 580 (1934).
11. M. v. Ardenne, Z. Physik **86**, 802 (1933).
12. E. Ruska, Z. Physik **89**, 124 (1934).
13. D. H. Sloan und E. O. Lawrence, Physic. Rev. **38**, 2021 (1931).
14. E. O. Lawrence und M. S. Livingston, Physic. Rev. **40**, 19 (1932).
15. F. Braun, Wiedem. Ann. **60**, 552 (1897).
16. E. Brüche, Forschung und Technik (Berlin 1930).
17. V. K. Zworykin, J. Franklin Inst. **215**, 549 (1933).
18. W. Schaffernicht, Z. Physik **93**, 762 (1935); Jb. AEG. Forschg. Inst. **4** (1933/35), 45 (1936).
19. F. Coeterier und M. C. Teves, Physica **4**, 33 (1937).
20. V. K. Zworykin, Z. techn. Physik **17**, 170 (1936).
21. H. Mahl, Mineral. petrogr. Mitt. **46**, 289 (1935).
22. D. Schenk, Z. Physik **98**, 753 (1935).
23. W. Knecht, Ann. Physik **20**, 161 (1934).
24. E. Brüche und W. Knecht, Z. Physik **92**, 762 (1934).

25. M. v. Ardenne, Z. Physik **108**, 338 (1938).
26. B. v. Borries und E. Ruska, Z. techn. Physik **19**, 402 (1938).
27. H. Bartel, Z. techn. Physik **19**, 235 (1938).
28. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen (Heidelberg 1924).
29. B. v. Borries und E. Ruska, Naturwiss. **27**, 281 (1939).
30. H. Ruska, Naturwiss. **27**, 287 (1939).
31. E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen (Braunschweig 1924 und 1936).
32. M. v. Ardenne, Z. Physik **112**, 744 (1939).
33. F. Krause, Bu. u. Brü., S. 55, Naturwiss. **25** 817 (1937).
34. L. Marton, Nature **133**, 911 (1934), Physiol. Rev. **46**, 527 (1934), Physica III, **9**, 959 (1936).
35. D. Beischer und F. Krause, Naturwiss. **25**, 825 (1937).
36. H. Mahl, Naturwiss. **27**, 417 (1939).
37. H. O. Müller, Elektrotechn. Z. **59**, 1190 (1938).
38. M. v. Ardenne, Z. Physik **109**, 553 (1938).
39. H. Boersch, Naturwiss. **27**, 418 (1939).
40. M. v. Ardenne, Z. techn. Physik **19**, 407 (1938).
41. M. v. Ardenne, Naturwiss. **26**, 562 (1938).
42. E. Brüche und W. Knecht, Z. Physik **92**, 462 (1934).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Van Antwerpen, F. J.-New York. **Reinigende Eigenschaften von Äthersulfonaten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 64, 1939.)

Sulfonate eines aliphatischen Äthers (der Röhm & Haas Co.) zeigen hervorragende Reinigungseigenschaften. Sie werden von der Faser weniger adsorbiert als sulfonierte Öle oder Seifen, lassen sich daher leicht spülen, erhöhen die Zerreißfestigkeit der Gewebe, zersetzen sich nicht unter Abspaltung von H_2SO_4 und lassen sich auch in sauren Medien verwenden. Die Grenzflächenspannung ist fast unabhängig von der Konzentration des Reinigungsmittels. — Andere Verwendungsmöglichkeiten: Zusatz beim Elektroplattieren, Waschen von Obst, Zusatz zu kosmetischen Produkten. Pr.

Van Antwerpen, F. J.-New York, **Oberflächenaktive Reagenzien, in Amerika hergestellt und im Handel erhältlich.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 66, 1939.)

Eine dreiseitige tabellarische Übersicht geordnet nach handelsüblicher Bezeichnung, chemischer Zusammensetzung, Eigenschaften, Anwendungsbereich, Herstellerfirma. Pr.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Moore, K. H., **Über die Struktur elektrisch polierter Kupferoberflächen.** (Ann. Physik [5] **33**, 133, 1938.)

Eine nach P. A. Jaquet elektrolytisch polierte Kupferoberfläche zeigt bei der Prüfung durch Elektronenbeugung eine Schicht von Cu_2O-Blättchen, die mindestens 30 mμ dick ist. Auf einer Dodekaederebene sind die Blättchen vollständig orientiert, auf einer Würfelebene aber nur teilweise. Dadurch wird das starke Auftreten der Orientierung auf gewalztem polykristallinem Kupfer verständlich. R. E. Lg.

Cochrane, W., **Polierwirkung auf Metalle.** (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **166**, 228, 1938.)

Eine etwa 25 mμ dicke Au-Schicht auf Cu wurde poliert. Nach Ablösung des Cu zeigte das Au-Häutchen bei der Untersuchung mittels Elektronenbeugung eine derart dicke Packung und äußerst feinkristalline Struktur, daß man von einer Beilby-Schicht sprechen darf. Man darf vielleicht annehmen, daß der Film vor dem Ablösen des Cu noch ausgesprochener amorph war. Nach 15 Stunden treten schon größere Au-Kriställchen auf. Wahrscheinlich begünstigt der Ablösevorgang diese Rekristallisation. R. E. Lg.

Plummer, J. H., **Faserglas und Kautschuk.** (India Rubber World **97**, 38 und 48, 1938.)

Bei der Verwendung zum Filtrieren stört etwa der zu geringe Widerstand gegen Reibung und stärkeren Druck. Durch Verkittung mit Latex kann dieser Nachteil aufgehoben werden. R. E. Lg.

Cramer, H., **Über die Diffusion durch polierte und geätzte Kupferoberflächen.** (Ann. Physik [5] **34** 237, 1939.)

Abgesehen von Meinungsverschiedenheiten über die Deutung herrscht Einstimmigkeit darüber, daß die Struktur einer polierten Metalloberfläche sehr verschieden ist von der einer natürlichen oder geätzten. Die Diffusion des Cu in eine 2 mμ dicke im Vakuum aufgedampfte polykristalline Au-Schicht (bei 150 bis 500° C) ist an den polierten Stellen nicht anders als an den geätzten. Auch bei entsprechenden Versuchen mit anderen Metallen zeigt sich nicht der erwartete Unterschied.

Bei Zimmertemperatur trat im Gegensatz zu Angaben von G. I. Finch (1934) überhaupt keine Diffusion ein. Das Verschwinden der Elektroneninterferenzen war wahrscheinlich durch ein Beschlagen mit Kohlenwasserstoff vorgetäuscht. R. E. Lg.

Essig, S., **Silber-Filme auf einer Glimmerkristall-Fläche.** (Phys. Rev. **55**, 229, 1939.)

Aus dem Glimmer wird ein Blatt von 30 μ Dicke gespalten. Nach Erhitzen auf 450° im Vakuum und Abkühlen wird eine Ag-Schicht von 0,1 bis 0,2 μ darauf gedampft. Beim folgenden Erhitzen auf 400° im Vakuum erfolgt eine Agglomeration des Silbers. Es entstehen kristallähnlich begrenzte „Fenster" durch „atomistische Migration". R. E. Lg.

Brelam, A., **Glasfasern und -fäden.** (Glastechn. Ber. **17**, 112, 1939.)

Zusammenfassung der technischen Verwertbarkeit. — Das gleiche behandeln dort R. Ferris, A. Lambrette und W. Oellerich. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Rao, K. S., und B. S. Rao, **Untersuchungen über die Adsorption an Gelen, II.** (Proc. Indian Acad. Sci. **6**, 16, 1937.)

Schon H. N. Holmes (1928) war bekannt, daß das „kalkige" Gel der SiO_2 größere Poren hat als das „glasige". Deshalb zeigt erteres bei der Bestimmung mit der Mikrowaage stärkere Adsorption von Wasserdampf.

Aus dem gleichen Grund steigt die Adsorption von Pyridindampf an Aluminiumoxyd-Gel mit der Aktivierung bei 400°, 500° und 850° C. R. E. Lg.

Huggins, M. L.-Rochester, New York, Kodak Research Laboratories, Original: Englisch, **Die Viskosität verdünnter Lösungen von Kettenmolekülen, I.** (J. physic. Chem. **42**, 911, 1938.)

Verf. folgt den hydrodynamischen Betrachtungen von W. Kuhn. Er stellt eine Gleichung auf, welche die spezifische Viskosität einer Lösung zu den Koordinaten und Dimensionen der gelösten Moleküle in Beziehung setzt. Die Berechnung wird für feste stabförmige Moleküle einerseits und für unstarre, geknäuelte andererseits durchgeführt. Bei Ersteren erhält man eine Proportionalität zwischen η_{sp}/c und n^2 (n = Zahl der Grundmol.), bei Letzteren zwischen η_{sp}/c und n. Die bekannte Staudinger'sche Viskositätsbeziehung $\eta_{sp}/c = k_s \cdot n$ wird auf diese Weise theoretisch abgeleitet. Nimmt man für n große und für c kleine Werte, so lautet das Resultat:

$$\eta_{sp}/c = 4.38 \times 10^{-4} N \cdot \beta \cdot B_\infty l^2 a\, n.$$

Hierin ist: N = Avogadro'sche Zahl
n = Zahl der Grundmoleküle
B_∞ ergibt sich aus der Beziehung von Eyring (Phys. Rev. **39**, 746, 1932)
β = komplizierte Funktion von n, welche mit wachsendem n sich dem Wert 1 nähert
a = Radius der Moleküle.

Die Lage dieser Kurve wird mit den Meßwerten an Paraffinen, ausgeführt von K. H. Meyer und van der Wyk (Helv. chim. Acta **18**, 1067, 1935) und denen von H. Staudinger und F. Staiger (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707, 1935), verglichen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Kurt Ueberreiter.

Jabłczyński, K., **Über die Koagulationskinetik der Kolloide.** (Roczniki Chemii **18**, 45, 1938.)

Verf. gibt zuerst eine Übersicht über die Meßmethoden der Koagulationsgeschwindigkeit von Kolloiden. Alsdann werden eigene in Zusammenarbeit mit einer Reihe von Mitarbeitern ausgeführte Koagulationsversuche beschrieben, welche mit Hilfe eines zu diesem Zwecke angepaßten König-Martens'schen Spektralphotometers angestellt wurden. Es wurde nämlich die Koagulationsgeschwindigkeit von $Fe(OH_3)$- und CdS-Solen ausführlicher mit Elektrolyten und Nichtelektrolyten als Koagulationsmittel untersucht. Die Versuchsergebnisse führten zu einigen Aufklärungen des Einflusses der Konzentration der Koagulationsmittel, der sich dabei abspielenden chemischen Reaktionen, der Rolle der Peptisatoren, der Temperatur und der Konvektion auf die Koagulationskinetik der erwähnten Sole. Nach Ansicht des Verf. eignet sich das Spektralphotometer ausgezeichnet zur Bestimmung von Koagulationsprozessen. R. S.

Basiński, A., **Über die Koagulation von Silberjodidsolen.** (Roczniki Chemii **18**, 336, 1938.)

Im Anschluß an die neue Koagulationstheorie von Wo. Ostwald (Elektroaktivitäts-Theorie der Koagulation, Kolloid-Z. **73**, 301, 1935) berichtet der Verf. über Versuchsergebnisse, welche die Abhängigkeit der Flockungswerte von dem Aktivitätskoeffizienten des dominierenden Ions am negativen Silberjodidsol erklären sollen. Dabei wurden drei Faktoren eingehender behandelt: die Konzentration des dispersen Anteils, die Temperatur und Zusätze, welche die Dielektrizitätskonstante des Dispersisionsmittels erniedrigen. In Bezugnahme der einzelnen Faktoren kommt der Verf. zu folgenden Ergebnissen. In verdünnten Solen sind die Aktivitätskoeffizienten des dominierenden Ions für verschiedene Elektrolyte verschieden. Bei Salzen mit einwertigen Kationen wird mit steigender Temperatur eine Abnahme der Flokkungswerte in den einzelnen Koagulationsreihen beobachtet; der Aktivitätskoeffizient des dominierenden Ions aber blieb konstant. Die zwei- und dreiwertigen Kationen bewirkten mit steigender Temperatur eine kontinuierliche Zunahme der Flockungswerte und eine stetige Abnahme der Aktivitätskoeffizienten. Nach Zugabe von Methanol und Äthanol zu den AgJ-Solen wurden die Flockungswerte bei KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ und $LaCl_3$ herabgesetzt, bei $ThCl_4$ wurde eine Stabilisierung beobachtet. Der Aktivitätskoeffizient des dominierenden Ions ergab bei $LaCl_3$ und $Ba(NO_3)_2$ konstante Werte, bei KNO_3 und $ThCl_4$ wurde eine stetige Abnahme des Aktivitätskoeffizienten festgestellt. Wurden die wahren Ionenradien bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten des dominierenden Ions in Rechnung genommen, so kam man noch zu größeren Werteschwankungen zwischen den einzelnen Aktivitätskoeffizienten. R. S.

Jabłczyński, K., S. Obrębski und O. Przygoda, **Über den Einfluß einiger Nichtelektrolyte auf die Koagulationsgeschwindigkeitkeit von Sb_2S_3- und As_2S_3-Solen.** (Roczniki Chemii **18**, 557, 1938.)

Es wurde die Koagulation von Sb_2S_3- und As_2S_3-Solen mittels KCl-Lösungen in Gegenwart von Methanol, Äthanol, n-Propylalkohol, Glykol, Glyzerin, Mannit und Dextrin spektrophotometrisch untersucht. Die Koagulation der Sb_2S_3-Sole wurde in Gegenwart der Alkohole desto stärker begünstigt, je kürzer die C-Kette war. Glykol beschleunigte die Koagulation des Sols, während Glyzerin schwach schützend wirkte.

As_2S_3-Sole wurden in Gegenwart von Methanol schneller koaguliert; in Gegenwart von Äthanol sowie n-Propylalkohol wurde keine Koagulation hervorgerufen, da die frisch ausgefällten As_2S_3-Teilchen sich aufgelöst hatten. Glykol und Glyzerin beschleunigten die Koagulationsprozesse; Dextrin erwies sich wie gewöhnlich als ein sehr gutes Schutzmittel. R. S.

Reife, F., R. Neumann und R. A. J. Schulz, **Die Beeinflussung der Wasserstoffionenaktivität von Metallsalzlösungen durch suspendierte Substanzen.** (Z. anorg. allg. Chem. **237**, 145, 1938.)

H. Pallmann (Kolloid-Z. **30**, 334, 1930) glaubte, daß der von ihm untersuchte „Suspensionseffekt"

nur auftrete, wenn die Teilchen kolloide Größenordnung hätten. Demgegenüber wird gezeigt, daß er auch durch gröbere Suspensionen veranlaßt sein kann.

Mit Säure vorbehandelter, dann sehr gut gewaschener Ton beschleunigt die Inversion von Rohrzucker in konzentrierten Metallsalzlösungen erheblich. Es ist denkbar, daß sich an bestimmten bevorzugten Punkten der Tonoberfläche H-Ionen befinden, die weder abtrennbar noch austauschbar, aber trotzdem inversometrisch wirksam sind. R. E. Lg.

Krause, A., und A. Lewadowski, **Über die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der Eisen-III-hydroxyde.** (Z. anorg. allg. Chem. **239**, 305, 1938.)

Schon bei 20° C (und Abwesenheit von NaOH) können sie mit Ag_2O-Gel im festen Zustand unter Bildung von Silberferrit reagieren. Dazu sind sowohl die röntgenographisch amorphen wie auch die kristallinen Hydroxyde fähig. Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der Eisen-III-hydroxyde, die auch in ihrer starken katalytischen Wirksamkeit zum Ausdruck kommt, zeigt keine grundsätzliche Abhängigkeit von der Teilchengröße. — Die Silberferritbildung, welche bei Zugabe von $AgNO_3$ zum Eisen-III-hydroxydgel eintritt, wird erheblich beschleunigt, wenn man danach NaOH zugibt, weil jetzt das Eindringen der Ag_2O-Teilchen in das Innere des Gels erleichtert wird. R. E. Lg.

Antoniani, Cl., **Anwendung der Kryolyse auf Humuskomplexe.** (Naturwiss. **26**, 479, 1938.)

Durch Säure und Alkali vorbehandelter, dann durch Sedimentation und Dialyse gereinigter Humus, der neben 96,3 Proz. Humussubstanz nur wenig Asche enthielt, wurde als kolloide Dispersion 40 Stunden lang einer Temperatur von —10° C ausgesetzt. Die elektrophoretische Wanderung ist dann gegenüber dem nicht gefroren gewesenen Präparat etwas erhöht. Das wird in Beziehung gebracht zu den Deutungen von F. F. Nord. R. E. Lg.

Clay, J. P., und A. W. Thomas, **Die katalytische Wirkung von Anionen auf die Lösungsgeschwindigkeit von Aluminiumhydroxyd in Säuren.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 2384, 1938.)

Während HBr, HNO_3 und H_2SO_4 die Lösungsgeschwindigkeit gealterter Aluminiumhydroxyde in 0,2 mol. HCl kaum beeinflussen, wirken kleine Zusätze (selbst 0,001 mol.) von Fluor-, Phosphat- und Oxalation stark beschleunigend. Aktivität der Säure und Diffusionsgeschwindigkeit können für diese Deutung nicht in Betracht kommen. Es wird angenommen, daß sich eine Komplexverbindung an der Fest-Flüssiggrenze bildet. R. E. Lg.

Fawsitt, C. E., und R. W. Stanhope, **Die Viskosität einiger komplexer Salze in wässerigen Lösungen.** (J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **71**, 230, 1938.)

Der gesunde Menschenverstand sagt, die kleineren Ionen hätten eine geringere Viskosität als entsprechende komplexe Verbindungen. Aber das ist nicht immer so. Nach Blanchard (1904) hat die Lösung des Tetrammin-Kupfersulfats eine geringere Viskosität als die des CrO_4-Ions. Weitere Beispiele werden hier an verdünnten Lösungen von Cu^{++}- und Zn^{++}-Verbindungen vorgeführt. Die Deutung ist, daß nach Brintzinger u. a. sehr viel Wassermoleküle an die freien Ionen gebunden werden. (Die Schätzungen geben teilweise über 50 H_2O-Moleküle an.) Bei Zugabe von Äthylendiamin lagern sich dagegen nur 2 oder 3 dieser Moleküle an ein Cu^{++}. Das Molekül ist deshalb kleiner und die Lösung verdünnter. R. E. Lg.

Findeisen, W., **Der Aufbau der Regenwolken.** (Z. angew. Meteorol., „Das Wetter" **55**, 208, 1938.)

Cirren, Cirrostratus, Altostratus und Nimbostratus bestehen aus Eiskriställchen. Diese entstehen nicht durch Gefrieren von Wassertropfen, sondern durch Sublimation von unterkühltem Wasserdampf an Kerne. Gewöhnlich sind letztere auch Ursache für die Entstehung von Wasserwolken. Es kann allerdings auch dazu kommen, daß ein Gebiet durch Niederfallen von Eiskristallen hochgradig von Kernen gesäubert ist. Dann ist stärkere Unterkühlung zur Wolkenbildung nötig.

Für die Bildung von Wasserwolken in kernhaltiger Luft ist nur geringe Wasserdampfübersättigung notwendig. Die Sublimationskerne lassen jedoch Bildung von Eiskristallen erst dann zu, wenn die relative Feuchtigkeit der Luft 12 bis 18 Proz. über der „Eissättigung" liegt. Eissättigung ist die relative Feuchtigkeit, die an einer ebenen Eisfläche herrscht. Sie ist kleiner als die Wassersättigung, um so mehr, je tiefer die Temperatur ist. — Beim Fehlen von Kernen kann es auch bei — 34° noch zur Bildung von Wasserwolken kommen.

Wasserwolken allein können nur feinen Sprühregen erzeugen. Ein Zusammenfließen von Tropfen findet meist nur statt, wenn sie klein waren. Und es setzt sich nicht beliebig fort. R. E. Lg.

Heller, W., und E. Vassy, **Bemerkungen bezüglich der Wirkung des Alkohols auf kolloide Systeme mit hydrophilen Teilchen.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 991, 1938.)

Nach Kruyt beruht die Sensibilisierung der hydrophilen Kolloide durch Alkohol auf einer Dehydratation der Teilchen. Die Trübung der Gelatine durch Alkohol wäre demnach ebenfalls als Ausdruck dieses Vorgangs zu deuten. Die Versuche der Verff. über die Lichtabsorption durch alkoholhaltige Gelatine zwingen dann zu der Auffassung, daß die Teilchenhydratation in solchen Systemen mit steigender Temperatur in zuvor abgekühlten Lösungen viel rascher dem Endwert zustrebt als in zuvor erwärmten. Messungen des spezifischen Volumens reiner Gelatinelösungen haben aber E. Heymann (Trans. Faraday Soc. **32**, 1, 1936) zu genau entgegengesetzten Vorstellungen über die Teilchenhydratation geführt. Entweder muß man also annehmen, daß alkoholhaltige Gelatinelösungen sich hinsichtlich der Hydratation umgekehrt verhalten wie reine Gelatinelösungen, was sehr unwahrscheinlich ist. Oder aber man ist zu der Auffassung gezwungen, daß die Teilchen nicht nur Wasser, sondern auch Alkohol binden, und daß das Verhältnis der Mengen gebundenen Wassers und gebundenen Alkohols sich bei sinkender Temperatur zugunsten des letzteren verschiebt. In diesem Fall würde die Sensibilisierung durch Alkohol nicht auf Dehydratation, sondern auf „Alkoholisation" der Teilchen beruhen. P. M.

Heller, W., **Über die Struktur der nichtthixotropen Gele mit hydrophilen Teilchen.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 1046, 1938.)

Frühere Versuche (C. R. Acad. Sci. **202**, 61, 1936) hatten ergeben, daß thixotrope Gele aus zwei Phasen, einer Mikrogelstruktur und einer davon eingeschlossenen Lösung bestehen. Gilt für nichtthixotrope Gele das Gleiche? Folgender Versuch scheint dafür zu

sprechen. Vermischt man bei 35° eine Lösung von Gelatine, die bei unter 20° gelegenen Temperaturen geliert, und eine Lösung von Methylzellulose, die oberhalb 45° erstarrt, so bildet das ganze System unterhalb 20° und oberhalb 45° ein völlig homogen erscheinendes Gel, obwohl die Erstarrungstemperaturen jedes einzelnen der beiden Bestandteile durch die Gegenwart des anderen praktisch nicht beeinflußt wird. P. M.

Hartley, G. S., und D. F. Runnicles-London, **Bestimmungen der Micellgröße an Paraffinkettensalzen durch Diffusionsmessungen.** (Proc. Roy. Soc. London A **168**, 420, 1938.)

In wässerigen Lösungen von Paraffinkettensalzen kann man eine wohldefinierte „kritische Konzentration" bestimmen, (diese liegt über n/1000, wenn die Kette 16 C-Atome hat) unterhalb welcher sich die Salze wie normale Elektrolyte verhalten. Oberhalb der kritischen Konzentration verhalten sich die Salze in Lösungen wie Kolloidelektrolyte, und man nimmt an, daß sich die Paraffinkettenionen zu Micellen aggregiert haben. Diese Befunde gehen aus vielen Messungen hervor, die von Hartley und dessen Schülern und von anderen Autoren durchgeführt wurden. Über die Micellgrößen konnten bisher aber noch keine Aussagen gemacht werden.

Verff. beschreiben nun Versuche zur Bestimmung von Micellgrößen durch Bestimmung der Diffusion von Paraffinsalzmicellen in wässerigen Lösungen, die einen Überschuß an einfachen Elektrolyten enthalten, mittels einer Diffusionsmethode durch Diaphragmen.

Für Zetylpyridiniumsalze bewährte sich die Methode und es wurde ein Micellenradius von über 26 A° gefunden. Der Radius wurde unabhängig von der angewandten Konzentration und sehr wenig temperaturabhängig gefunden. Diese Ergebnisse stimmen ausgezeichnet mit der Theorie der „kugelförmigen flüssigen Micelle" überein. Es wurde ferner ein kleiner aber gut definierter Einfluß der Natur der Gegenionen auf die Micellgröße gefunden.

Für Zetylsulfonate und Zetylsulfate dagegen ergab die Methode keine reproduzierbaren Werte. Ebenfalls nicht reproduzierbar sind die gefundenen Werte, wenn die Lösungen mit Amylalkohol oder Benzol gesättigt werden. W. G. Benkendorff.

Kane, J. S., und S. K. K. Jatkar, **Untersuchungen an binären Systemen, I—IV.** (J. Indian Inst. Sci. **21** A, 331, 383, 407 und 413, 1938.)

Das verschiedene Verhalten von Tierkohle und Zuckerkohle in der Adsorption von Toluol und Essigsäure ist bedingt durch den Aschegehalt der ersteren. Die hierbei auftretende isotherme S-Kurve ist zurückzuführen auf die vereinte Wirkung der polaren Asche und des nichtpolaren Kohlenstoffs.

Es ist zu beachten, daß sich Komplexe zwischen dem Toluol und der Essigsäure bilden können, ebenso solche zwischen Methylalkohol und Wasser.

In der vierten Abhandlung wird eine Aussage der ersten ergänzt: Auch nach Entaschung mit HF adsorbiert diese bevorzugt Essigsäure, die Zuckerkohle aber Toluol. R. E. Lg.

Sasaki, T., **Über die Natur des Schaums III, IV.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 669, 1938; **14**, 68, 1939.)

III. In geschüttelten Mischungen von Essigsäure, Äthyläther und Wasser bilden sich zwei Lagen aus: mit und ohne Schaum.

IV. Zwischen diesen ist eine Zone vorhanden, in welcher je nach der Schüttelungsart Schaum entsteht oder nicht. Und die Schüttelungsart entscheidet darüber, ob eine Öl-in-Wasser-Emulsion entsteht oder eine Wasser-in-Öl-Emulsion. R. E. Lg.

Sasaki, T., **Über das Wesen des Schaums, V.** (Bull. chem. Soc. Japan **14**, 107, 1939.)

Weitere Bestätigungen dafür, daß je nach der Schüttelungsart Mischungen von Essigsäure, Benzol und Wasser mehrere Lagen bilden können, in denen entweder die Verteilung Öl in Wasser oder umgekehrt vorliegt. R. E. Lg.

Sata, N., und H. Okluyama, **Die kolloidchemische Untersuchung der Systeme von drei flüssigen Komponenten, III.** (Bull. chem. Soc. Japan **14**, 135, 1939.)

Untersuchungen an Systemen aus drei Flüssigkeiten, die zwei Schichten vom gleichen spezifischen Gewicht liefern können. Wasser—Methylalkohol Benzol emulgiert schon beim Umrühren sehr leicht. Bei Wasser—Benzol—Tetrachlorkohlenstoff muß man sehr stark schütteln. Die Ursache ist: Ersteres System hat eine geringe, letzteres eine große Grenzflächenspannung. R. E. Lg.

Huggins, M. L.-Rochester, New York, Kodak Research Lab., **Die Viskosität verdünnter Lösungen von Kettenmolekülen, II.** (J. physic. Chem. **43**, 439, 1939.)

Die in der vorhergehenden Arbeit entwickelten Formeln werden theoretisch begründet. Aus den bekannten hydrodynamischen Ansätzen heraus ergibt sich eine Formel

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = k_E \frac{v}{V} + \frac{6\pi N c' \overline{F'_{xz}}}{1 - 6\pi N c' \overline{F'_{xz}}}.$$

V = Volumen der Lösung; v = Volumen der gelösten Moleküle; c' = Konzentration in Molen pro cm³; k_E = Konstante. Außerdem bedeutet

$$\overline{F'_{xz}} = \frac{\Sigma a_i x_i^2 \cdot \Sigma a_i z_i^2}{\Sigma a_i r_i^2}$$

(x_i, z_i = Molekül Koordinaten, a = effektiver Radius.)

Das noch zu lösende Problem besteht in der Bestimmung des Ausdruckes $\overline{F'_{xz}}$. Dieses wird für starre Stäbchenmoleküle durchgeführt, wobei nach dem Einsetzen des erhaltenen Ausdruckes in die obige allgemeine Gleichung

$$\eta_{sp} = \frac{1}{24}\left(\frac{nl}{2a}\right)^2 \cdot \frac{v}{V}$$

als Ergebnis erscheint, welches durch einige verallgemeinernde Annahmen über die Orientierung in seinen Faktoren etwas von der Formel Kuhn's abweicht. (W. Kuhn, Z. phys. Chem. A. **161**, 427, 1932.)

Für bewegliche willkürlich gewinkelte Moleküle wird zur Berechnung des $\overline{F'_{xz}}$ die Beziehung von Eyring $\overline{R_i^2} = B_i l^2 \cdot i$ benützt (H. Eyring, Phys. Rev. **39**, 746, 1932), woraus sich $\overline{F'_{xz}} = 0{,}0324\, l^2 a n^2 B_\infty$ ergibt. Wird diese Aussage in die allgemeine Formel eingefügt, dann folgt bei Annahme starker Brown'scher Bewegung, also für geringen Geschwindigkeitsgradienten:

$$\eta_{sp}/c \simeq 2.94 \times 10^{20} B_\infty l^2 a n.$$

Lange, gewinkelte Kettenmoleküle gehorchen also theoretisch der empirischen Beziehung von Staudinger,

während starre Kettenmoleküle eine große Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgradienten in der Lösung zeigen. Kurt Ueberreiter.

Crowther, J. A., und H. Liebmann, **Eine Wirkung von γ-Strahlung auf Eialbumin.** (Nature [London] **143**, 598, 1939.)

Wie bei anorganischen Solen je nach der Dosis der Röntgen- oder γ-Strahlung die Geschwindigkeit der Elektrophorese geändert werden kann, so findet man dies auch bei der Wirkung verschiedener Dosen von γ-Strahlung auf Eialbumin. Erst erfolgt eine Verlangsamung, dann eine Beschleunigung, die dann wieder zu einer Verlangsamung zurückkehrt.

Um die Bewegung des Albumins ultramikroskopisch verfolgen zu können, wurden der vorher bestrahlten Albuminlösung Quarzteilchen zugegeben. (Nach Freundlich ist die Wanderung der vollständig mit Albumin bedeckten Quarzteilchen die gleiche wie die des freien Albumins.) Der Einfluß der Bestrahlung blieb aber aus, wenn sie erst nach der Vereinigung des Albumins und Quarzes erfolgte. R. E. Lg.

Vold, R. D., und M. J. Vold-Stanford, **Thermodynamisches Verhalten flüssig kristalliner Lösungen von Natriumpalmitat und Natriumlaurat in Wasser bei 90°.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 37, 1939.)

Ein Kristall kann als eine Anordnung von Atomen und Molekülen definiert werden, in der die Atome oder Moleküle in allen drei Koordinatenrichtungen sich in einer regelmäßigen periodischen Ordnung befinden, in einer Flüssigkeit dagegen liegt eine wesentliche Unordnung der Atome und Moleküle vor. Flüssige Kristalle können als Aggregate von Atomen und Molekülen angesehen werden mit regulärer Anordnung in nur 1 oder 2 Richtungen, die ganz willkürlich liegen können.

Im Anschluß an frühere Dampfdruckmessungen von Vold und Fergusson führen Verff. am System Natriumlaurat—Wasser bei 90° Dampfdruckmessungen durch. Aus der Dampfdruck-Konzentrationskurve wird auf das Vorhandensein einer 5. Phase, einer wachsigen Seife, geschlossen.

Die wachsige Seife, deren Existenz bei 90° im Konzentrationsgebiet von 77—88 Gew.-Proz. Natriumlaurat liegt, ist eine undurchsichtige weiße Flüssigkeit, die optisch anisotrop ist.

Aus der von Randall und White abgeänderten Form der Gibbs'schen Gleichung berechnen Verff. die Aktivitätskoeffizienten aus den Werten der Dampfdruckmessungen für jede der möglichen Phasen der Systeme Wasser—Natriumlaurat und Wasser—Natriumpalmitat. Zweck der vorliegenden Arbeit war, wenigstens qualitativ über die Unterschiede zwischen flüssiger, flüssig-kristalliner und kristalliner Lösung Aussagen machen zu können. Das gelingt durch Diskussion des berechneten Faktors a_2/N_2 (Aktivität/Molenbruch), und es werden Modelle für jede der möglichen Phasen beschrieben. Das für die fast-klare Seife und die klare Seife beschriebene Modell scheint den tatsächlichen Verhältnissen zu entsprechen, wie aus der Aktivitätskonzentrationskurve entnommen werden kann. W. G. Benkendorff.

Thomas, A. W., und B. Cohen, **Wesen der Aluminiumoxyjodid-Hydrosole, gekennzeichnet durch ihre Wirkung auf Wasserstoffperoxyd.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 401, 1939.)

Die Verfasser hatten 1937 festgestellt, daß Jod, welches an Mizellen eines Sols von basischem Aluminiumhydroxyd gebunden ist; stärker auf die Zersetzung von H_2O_2 wirkt als freies Jod.

Vermehrung des Wassergehalts, Zugabe von etwas KJ, Altern des Sols, z. B. durch Erwärmen, macht einen Teil des gebundenen Jods frei. R. E. Lg.

Findeisen, W., **Die Kondensationskerne.** (Beitr. Physik fr. Atmosph. **25**, 220, 1939.)

Kerne bewirken die Bildung von Wassertropfen und Eiskriställchen. Kondensations- und Sublimationskerne sind Teilchen von etwa 10^{-6}cm Radius. Die Kondensationskerne bestehen aus wasserlöslichen, hygroskopischen Stoffen, die bereits vor Beginn der Wolkenbildung flüssig sind. Die Sublimationskerne (für die Eisbildung) hingegen sind feste, wasserunlösliche Stoffe.

Die Zahl der beiden Kernarten schwankt sehr stark. Die der Kondensationskerne ist viel größer als die der Sublimationskerne. Deshalb gibt es weniger und dafür größere Eisteilchen als Wassertropfen.

Im Höhenbereich der atmosphärischen Kondensation sind meist genügend viele Kondensationskerne vorhanden. Es brauchen nur 50 im ccm zu sein. Besonders über dem Ozean kann jedoch ein Mangel vorhanden sein. Es kommt dann zu ungewöhnlichen Wettererscheinungen, die noch zu wenig untersucht sind.

Die Mitwirkung von „Keimen", die durch radioaktive Strahlung usw. entstehen, wird von Findeisen als sehr gering eingeschätzt, weil dann besonders hohe Übersättigungen notwendig wären. Auch andere Auffassungen über die Chemie der Kerne sucht er zu widerlegen. R. E. Lg.

Hugel, G., **Viskosität und Konstitution.** (Öl, Kohle ver. m. Erdöl, Teer **15**, 27, 1939.)

„Bei einer chemischen Reaktion kommen nur Stöße energetisch angeregter Moleküle in Betracht, während beim Fließen einer Flüssigkeit sämtliche Stöße in Rechnung zu setzen sind, welches auch der energetische Zustand der Moleküle sein mag." „Es erscheint mir deshalb wahrscheinlich, daß wichtige Eigentümlichkeiten wenig oder gar keinen Einfluß auf den Viskositätsvorgang haben können." Dafür werden Beispiele genannt. R. E. Lg.

Rabinerson, A., und M. Philippov, **Über die Aussendung ultravioletter Strahlen während der Koagulation.** (C. R. Acad. Sci. **208**, 35, 1939.)

Bei der Koagulation von hydrophoben (Eisenhydroxyd- oder Vanadiumpentoxyd-) und hydrophilen (Natriumoleat-) Solen durch Elektrolyte tritt, wie man sowohl mittels photoelektrischen (Verbindung von Geiger-Müller'scher Röhre und Photozelle) als mittels biologischen (Hefekultur auf Agar-Agar) Detektoren feststellen kann, eine Strahlung auf, die wahrscheinlich qualitativ mit der mitogenetischen Strahlung identisch ist. Bei der Koagulation von Arsensulfidsolen ist diese Strahlung nicht nachweisbar, wohl weil das Ultraviolett von den Arsenverbindungen absorbiert wird. P. M.

Bolam, T. R., und W. Taylor-Edinburgh, **Kolloides Berliner Blau.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 268, 1939.)

Um den Zusammenhang zwischen dem Ionenaustausch in Berliner Blau-Solen mit dem Koagulieren von Elektrolyten zu erforschen, untersuchten Verff. das Verhalten von Berliner Blau-Solen, die mittels Oxalsäure stabilisiert wurden.

Die Peptisation von „unlöslichem" Berliner Blau

zu stabilen Solen mittels Oxalsäure beruht auf der Adsorption an kolloiden Ferrozyansäurepartikeln, die bei der Reaktion zwischen der Oxalsäure und einigen Berliner Blau-Molekülen entstehen. Die Wasserstoffionen der Micellen in diesen Solen können durch Neutralsalze verdrängt werden, wobei ein Maximalwert erreicht wird, der je nach der Natur des Kations des Salzes verschieden ist. Bei den Alkalisalzen ist die Wirkung beim Cs am größten und nimmt in folgender Reihenfolge ab: Cs > K > Na > Li. Es wird angenommen, daß das Freiwerden der Wasserstoffionen einerseits durch den Austausch der Salzkationen mit den Wasserstoff-(Gegen-)Ionen der adsorbierten Ferrozyansäure entsteht und anderseits auch möglich ist, daß die bei der Einwirkung von Oxalsäure auf einige Eisenatome gebildeten H-Ionen in das Kristallgitter eingeführt werden.

Die Koagulationskräfte der Salze nehmen in ähnlicher Weise ab, wie die Austauschkräfte der H-Ionen mit den Salzkationen, also von Pb > Mg > K > Na > zum Li. W. G. Benkendorff.

Norrish, R. G. W., **Das Verhältnis der Fluoreszenz zur Photolyse in Gassystemen.** (Trans. Faraday Soc., Sonderheft Luminescence Nr. **213**, 178, 1939.)

Die bei Ultravioletttbestrahlung an Hg-Dampf beobachteten Erscheinungen können bei mehratomigen Molekülen viel verwickelter sein. Der an einer Stelle des großen Moleküls einsetzende Impuls kann sich im Molekül verbreiten und kann dabei zu kurzdauernden Zerlegungen des Moleküls (photolytische Prädissoziation) führen. Verbreiterung, Verwaschung der Spektrallinien, schließlich Erlöschung der Fluoreszenz ist die Folge. Wodurch ist aber die Eigenschaft fluoreszierender Farbstoffe bedingt, daß sie (auch in Lösung) ihr Fluoreszievermögen trotz Größe des Moleküls so stark bewahren?. Norrish sagt: Es kommt nicht allein auf die Anzahl der Freiheitsgrade im Molekül an, sondern auch auf die Art der Bindungen. [Gibt es von dieser Lichtphysik eine Brücke zu der pharmakologischen Wirkung der Fluoreszensfarbstoffe nach v. Tappeiner und Jodlbauer?] R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Świderek, M., **Ein Vorschlag für eine einheitliche Methode zur Bewertung der Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle in Abhängigkeit von der Zeit, während welcher die Adsorptionsschicht mit den adsorbierten Gasen in Berührung verbleibt.** (Roczniki Chemii **18**, 798, 1938.)

Verf. schlägt eine standardisierte Wertbestimmungsmethode von Aktivkohle in bezug auf die Adsorbierbarkeit von Gasen vor. Sie äußert sich in einer Formel:

$$V = k\,(1 - \sqrt{t_0/t})$$

V die adsorbierte Gasmenge in mg pro 1 ccm Aktivkohle, k die maximal aufgenommene Gasmenge in mg/ccm Kohle, t_0 die Zeit, nach welcher die Adsorption praktisch aufhört, t eine innerhalb der vorhergehenden liegende Adsorptionszeit. R. S.

Boryniec, A., **Eine Methode zur Bestimmung der Makroheterogenität von Viskoselösungen.** (Przemysl Chemiczny **22**, 278, 1938.)

Verf. beschreibt eine Methode, mittels welcher man die Poly- oder Monodispersität von Viskose-Solen sogleich nach dem Herstellen derselben untersuchen kann. Die Viskose fließt als dünner Flüssigkeitsfaden aus einem Kapillarrohr, z. B. zum Paraffinöl mit Beimengungen, welche die Oberflächenspannung der Viskose gegenüber dem Paraffinöl erniedrigen sollen. Ein kleiner Ausschnitt des fließenden Viskosefadens wird entsprechend beleuchtet und das hindurchtretende Lichtbündel auf ein Photoelement geworfen. Dieses steht mit einer photographischen Registriereinrichtung in Verbindung. Man erhält in der Weise Lichtintensitäts-Kurven, an welchen man die Dispersität und andere Eigenschaften der Viskose-Sole erkennen und bestimmen kann. R. S.

Paic, M., und V. Deutsch, **Kolorimetrische Mikrobestimmung der Globuline.** (Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1112, 1938.)

Schnellbestimmung der in 0,1 ccm Serum enthaltenen Globuline durch Messung der optischen Dichte der durch Einbringen in 10 ccm halbgesättigte Ammonsulfatlösung erzeugten Trübung. P. M.

Bary, P., und J. Herbert, **Bestimmung der Dichte von Gläsern nach der Additivitätsregel.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 627, 1938.)

Durch einfache Addition der Volumina aller Bestandteile kann man das Gesamtvolumen eines Glases und seine Dichte nicht berechnen. Betrachtet man aber das Glas als die Lösung von Alkalisilikaten in einem Erdalkalipolysilikatgel, d. h. eines kristallinen Körpers in einem Kolloid, und setzt man die entsprechenden Dichten in die Rechnung ein, so erhält man mit den Meßergebnissen gut übereinstimmende Resultate, und zwar sowohl für Kalzium—Natrium- als für Magnesium—Natrium-Gläser. P. M.

Paic, M., **Bestimmung der Sedimentationskonstante mittels Ultrazentrifugen ohne Beobachtungssystem.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 629, 1938.)

Auch ohne optische Kontrolle kann man die Sedimentationskonstante eines Körpers mittels der Ultrazentrifuge nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\frac{s}{s'} = \frac{T'}{T}\varphi.$$

Dabei sind s und s' die unbekannte und die für einen anderen Körper gültige bekannte Sedimentationskonstante, T und T' die Zentrifugierungszeiten, in denen die Konzentrationen der beiden betreffenden Körper in der überstehenden Flüssigkeit um den gleichen Bruchteil absinken, und φ ein von den spezifischen Volumina der beiden Körper abhängiger Faktor. P. M.

Boutaric, A., **Die Untersuchung kolloider Lösungen mittels kombinierter Messungen von Viskosität und optischer Dichte.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 802, 1938.)

Verf. hat früher gezeigt, daß der Koeffizient

$$\omega = \frac{1}{h} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

(h ist die optische Dichte, η und η_0 die Viskositäten der Suspension und des Suspensionsmittels) in fester Beziehung zur Zahl der Teilchen pro Volumeinheit der Suspension steht. Er gibt dieser Gleichung nun die allgemeinere Form:

$$\frac{1}{h} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{a}{b} \cdot \frac{N}{m'}$$

in der N die Teilchenzahl, m die Teilchenmasse und a und b Konstanten darstellen. P. M.

Paic, M., **Bestimmung der Sedimentationskonstante des Hämolysins.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 1074, 1938.)

Ultrazentrifugierung von für Hammelblutkörperchen spezifisch hämolytischem Kaninchenserum ergibt für das Hämolysin eine höhere Sedimentationskonstante $\left(18{,}9 \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}}{\text{sec.dyn}}\right)$ als für das Albumin $(4{,}5 \cdot 10^{-13})$ und das Globulin $(7{,}1 \cdot 10^{-13})$ des Serums. Diese Konstante entspricht größenordnungsmäßig der des Antipneumokokken-Antikörpers des Pferdes, des Schweines, des Rindes und des Affen. Inaktivierung des Serums verändert die Sedimentationskonstanten des Albumins, des Globulins und des Hämolysins nicht. P. M.

Heller, W., und J. Rabinovitch, **Über eine Möglichkeit, die Topographie schwacher heterogener magnetischer Felder zu bestimmen.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 1088, 1938.)

Die Doppelbrechung der kolloiden Suspensionen von Eisenoxyden (Elektroferrol, Goethit usw.) im magnetischen Feld gestattet, solche Felder mit einer Genauigkeit von 3 bis 5 Gauss auszumessen. P. M.

Mazille, M., **Über eine einpolige Elektrodialyse des Blutserums.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 1135, 1938.)

Dialysiert man Serum in einer U-förmigen Röhre zwischen einer kollodiumübergossenen Bleianode und einer pergamentumhüllten Quecksilberkathode bei einer Stromstärke von weniger als 2 Milli-Ampere, so scheidet sich an der Anode ein homogener weißer Block ab, der aus Homoglobulin und viskösem Eiweißkörper besteht. (Vgl. aber die kürzlich referierten Einwände von Boutaric! Ref.) P. M.

Reich, W. S., **Trennung von Osen durch Chromatographie ihrer gefärbten Ester.** (C. R. Acad. Sci. **208**, 748, 1939.)

Durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd oder Siliziumoxyd lassen sich wenige Milligramme von β-Pentaazoyl-d-Fructopyranose und α-Pentaazoyl-d-Glucopyranose quantitativ voneinander trennen. P. M.

Saeki, H. **Studien über Humus-Ton-Komplexe.** ((Mem. Foc. Sci. Agriculture, Taihoku Imp. Univ. **25**, 1, 1939.)

Die Frage war nicht entschieden, ob diese Komplexe des Ackerbodens rein physikalische Gemische seien oder chemische Verbindungen. Letzteres wird in der 200 Seiten großen Arbeit durch Reaktionsversuche zwischen Na_2SiO_3, $FeCl_3$ und $AlCl_3$ mit Merck'scher Humussäure zu beweisen versucht. Aber die Bindung der SiO_2, des Fe und H kann nur eine lockere sein. Denn die erhaltenen Fe- und Al-Humate und die Fe- und Al-Silikohumate geben gleiche Debye-Diagramme wie die freie Humussäure. [Eine Auffassung derartiger Gebilde als Einheit ist oft wichtig.] R. E. Lg.

Loichinger, E., **Über die Verwendung von Kieselsäurenährböden als Ersatz für Agar und Gelatine im Brauereilaboratorium.** (Wschr. Brauerei **56**, 36, 1939.)

So viel Wasserglas wird in eine Mischung von 1000 ccm 12proz. Würze und 30 ccm 25proz. Phosphorsäure gegossen, bis p_H 6,7 bis 7,0 erreicht ist. Dann Verguß in Petrischalen, worin die Erstarrung in etwa 20 Minuten eintritt. Wasserglas und Würze mußten vorher durch Erhitzen sterilisiert sein.

Zuweilen stört das durch Synärese austretende Wasser. Ein mit 10proz. $CaCl_2$ getränkter und dann bis 100° C getrockneter Filtrierpapierstreifen, der auf die Gallerte gelegt ist, kann dieses Wasser wegnehmen.

Bei Agarnährböden kann eine ungewünschte Infektion dadurch eintreten, daß die Lösung heiß in die Petrischalen gegossen werden muß und daß dann beim Abkühlen Luft eingesogen wird. Das fällt bei der kalt zu verarbeitenden Kieselsäure weg. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Fischer, F., B. Gudden und M. Treu, **Becquerell-Effekt an Bleiglanz.** (Z. Physik **107**, 200, 1937.)

Stromentstehung, wenn die eine der in einem Elektrolyten (besonders Na_2S) stehenden PbS-Elektroden belichtet wird, die andere nicht. „Ungeklärt ist, warum diese Effekte an verschiedenen Vorkommen außerordentlich verschieden stark auftreten und insbesondere an künstlich hergestelltem oder umgeschmolzenem PbS praktisch fehlen."

[Natürlicher und künstlicher Bleiglanz verhalten sich auch bei der Flotation sehr verschieden. Die oberflächlichen Gitterstörungen sind bei letzterem größer. Ref.] R. E. Lg.

Kratky, O., und H. Nowotny, **Zur Kristallstruktur von β-FeOOH.** (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **100**, 356, 1938.)

Die beim Übergang $FeOCl > \beta\,FeOOH > \alpha$-FeOOH auftretende instabile Zwischenform zeigt bei der Röntgenaufnahme im Vergleich zur α- und auch γ-Form eine Aufweitung in der Richtung der α-Achse. Bei der Hydrolyse kann diese in submikroskopischer Form erhalten werden. [Es wird hier von „amorph" gesprochen, obgleich wahrscheinlich „kryptokristallin" gemeint ist.] Solches Eisenhydroxyd kommt auch in der Natur vor. R. E. Lg.

Eardley, A. J., **Sedimente des großen Salzsees, Utah.** (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **22**, 1305, 1938.)

Oolithe werden nur in der Nähe der Küste gefunden, wo stärkere Wellentätigkeit herrscht. Um einen mineralischen oder einen Kern von Organismenbruchstücken lagern sich konzentrische Schichten von etwa 84 Proz. $CaCO_3$, 5,5 Proz. $2MgCO_2 \cdot CaCO_3$ und 5,6 Proz. von sehr feinem Ton. Aus gelösten Erdalkalikarbonaten scheiden sich auf dem Kern submikroskopische Kristalle von Aragonit und einige von Dolomit ab. Wahrscheinlich sind alle nach der Oberfläche zu orientiert. Die Ca- und Mg-Ionen der Karbonatkristalle ziehen Tonteilchen an, die kleiner als 350 μ sind und halten sie fest. Die ständige Bewegung in den Wellen oder den Rippen des Strandes ist dazu wesentlich. Der Ton ist an die Seiten der wachsenden Karbonatkristalle gedrängt. In der gleichen Weise wird eine geringe Menge organischer Stoffe abgelagert. Radialstruktur bildet sich aus beim Übergang des Aragonits in mikroskopische Kalzitkristalle. Hierbei erfolgt eine weitere Verschiebung des Tons in die Flanken der größer werdenden Kristalle und in deren Schichtungszwischenräume. R. E. Lg.

Merwin, H. E., und E. Posnjak, **Tone und andere Mineralien der Tiefsee, heißer Quellen und verwitterter Gesteine.** (J. Sciene [5] **35**, 179, 1938.)

Beim Trocknen der Proben adhärieren die kolloiden Anteile an den größeren und stören die Bestimmung des Brechungsindex. Die durch Sedimentieren getrennten Größenordnungen sind getrennt zu untersuchen.

Immersionsflüssigkeiten sind zu wählen, die in die Poren der Mineralien rasch eindringen und die wenig zur Emulsionsbildung mit dem Wasser neigen, das von den Mineralien abgegeben werden könnte.

In Gemischen können die Tone und andere poröse Mineralien durch Malachitgrün oder Safranin angefärbt werden, das man der Immersionsflüssigkeit zugibt. R. E. Lg.

Agde, G., und K. E. Vetter, **Untersuchungen über die Wasserbindungsverhältnisse in Braunkohlen.** (Braunkohle **38**, 237, 1939.)

Aus den Dampfdruck-Konzentrationskurven läßt sich errechnen, wieviel Wasser adsorptiv und wieviel „gröber gebunden" ist. Letzteres braucht nicht in Kapillaren vorhanden zu sein. Es kann auch leicht abgebbares Quellungswasser sein. Der Gehalt an Huminsäuren ist von entscheidendem Einfluß auf das Verhältnis dieser beiden Wasserbindungsarten. R. E. Lg.

Agde, G., und K. E. Vetter, **Untersuchungen über die kapillaren Fadengefüge von Brikettierkohlen II.** (Braunkohle **38**, 255, 1939.)

Die Dampfdruckisothermen geben Aufschluß über das kapillare Feingefüge von Braunkohlen und deren Verhalten beim Brikettieren. Dabei ist aber der Gehalt an Huminsäuren in Rechnung zu setzen. Da sich eine von vier untersuchten Braunkohlen nicht den Erwartungen fügte, ist noch nach anderen Faktoren zu suchen. [Ist es die verschiedene Bindung der Huminsäuren an Kalk? Ref.] R. E. Lg.

Jayaraman, N., **Die Ursache der Farbe des blauen Quarzes der Charnockiten von Südindien und der Hauptgneise und anderer verwandter Gesteine von Mysore.** (Proc. Indian Acad. Sci. **9**, 265, 1939.)

Ohne Analysen ausgeführt zu haben, hatte Holland 1900 Einschlüsse von Rutil für die blaue Farbe verantwortlich gemacht.

Es wird hier festgestellt, daß die Stärke der Blaufärbung parallel geht mit dem Titan-Gehalt der Quarze. Ti kommt zwar auch in der Form von Rutil vor. Aber bei Vorhandensein der Färbung ist der Gehalt an andersartigem Ti viel höher als der an Rutil. Diese färbende Ti-Verbindung ist in kolloider Form, Durchmesser der Teilchen 0,2 bis 0,5 μ. Sie veranlaßt gleichzeitig eine braungelbe Trübung in der Durchsicht. Beim Erhitzen auf 300° C verschwinden sowohl Farbe wie Trübung. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

v. Euler, U. S., **Studien über die Gewebeoxydation. I.** (Skand. Arch. Physiol. **77**, 203, 1937.)

Die älteren Untersuchungen von Thunberg, Meyerhof usw. über den Einfluß des Phosphats auf die Oxydation im Muskel zeigten deshalb keine Übereinstimmung, weil der Einfluß des osmotischen Drucks nicht beachtet worden war.

Die Oxydationsgeschwindigkeit im Rattenmuskel steigt mit zunehmender osmotischer Konzentration sowohl von NaCl, KCl oder Phosphat zuerst rasch an, um bei etwa 30 mmol Liter ein Maximum zu erreichen. Ähnlich wirken auch Glukose und Saccharose.

Bei gleichbleibender Reaktion der Gewebesuspension und bei einer optimalen osmotischen Konzentration üben die Phosphate auf die Spontanoxydation keine beschleunigende Wirkung aus. R. E. Lg.

Dragstedt, C. A., und M. A. Mills, **Die Entfernung von intravenös eingeführtem Bilirubin aus dem Blutstrom des Hundes.** (Amer. J. Physiol. **119**, 713, 1937.)

Durch Blockade der Retikuloendothelzellen mit Tusche oder kolloidem Eisenoxyd verlieren diese ebenso ihre Aufnahmefähigkeit für Bilirubin, wie dieses nach Mills (1936) für Bromsulpholein bekannt war. Solche und ähnliche Beeinflussungen der Retention des Bilirubins sind von Bedeutung für das Verfahren von v. Bergmann (1927) zur Prüfung der Leberfunktion mit Injektion von Bilirubin. [Auf die von Bennhold nachgewiesene Adsorption des Bilirubins an die Blutproteine wird noch nicht Bezug genommen. Ref.] R. E. Lg.

Logan, M. A., und H. L. Taylor, **Die Löslichkeit der Knochensalze. I—IV.** (J. biol. Chemistry **119**, 293, 1937; **125**, 377 und 391, 1938; **127**, 705, 1939.)

Ebenso wie bei den Versuchen von R. Klement (1929) werden die Löslichkeitsbestimmungen nicht am vollständigen Knochen gemacht, sondern an Knochenasche. Deshalb glückt es, bei langsamer Säurezugabe $CaCO_3$ bevorzugt herauszulösen. [Bei den Modellen zum Osteomalazie-Problem wird aber nach den Erfahrungen des Berichterstatters durch das gallertige Medium des Bindegewebes diese Bevorzugung des $CaCO_3$ erheblich vermindert.] — Auch in den Versuchen zur Synthese der Knochenbildung wird nur rein anorganisch gearbeitet und die Rolle des organisch gebunden P, der Phosphatase usw. nicht berücksichtigt. R. E. Lg.

Behrens, M., **Über die Lokalisation der Hefenukleinsäure in pflanzlichen Zellen.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **253**, 185, 1938.)

Kerne und Protoplasma lassen sich nach dem spezifischen Gewicht trennen, wenn man ein Organ vereist, im vereisten Zustand getrocknet und dann verpulvert hatte. Da ein wässeriges Medium vermieden wird, können sich wasserlösliche Bestandteile nicht verschieben. (Vgl. auch loc. cit. **246**, 203, 1937.)

Im Gegensatz zur herrschenden Meinung enthalten sowohl die tierischen wie die pflanzlichen Kerne die gleiche Thymonukleinsäure. Die Hefenukleinsäure ist im Protoplasma der Pflanzenzellen (nicht im Kern) vorhanden.

Die Trennung nach dem spez. Gewicht wird jetzt dadurch erheblich erleichtert, daß eine Flüssigkeitssäule verwendet wird, in welcher mehrere Zonen von Flüssigkeiten verschiedenen Gewichts übereinander liegen.

[Nach den Erfahrungen des Berichterstatters (Kolloid-Z. **45**, 112, 1928) hat man hierbei sehr auf Störungen durch Temperaturschwankungen zu achten.] R. E. Lg.

Edlbacher, S., **Proteinsynthese und Genstruktur.** (Schweiz. med. Wschr. **68**, 959, 1938.)

Übersicht über die Protamine und die sie spaltenden oder aufbauenden Fermente. Unterschiede der

Reaktionen in der lebenden Zelle und im Abgestorbenen.

Nach A. Kossel ist das Protamin aufgebaut aus Komplexen, in denen immer zwei Argininmoleküle (A) mit einer Monoaminosäure (M) verknüpft sind.

„Da man nun im Protamin das wesentliche Substrat der Gene erblicken muß, kann man das massierte Auftreten dieser Aminosäure in der Erbmasse im gleichen Sinn interpretieren. Gelegentlich sind Prolinmoleküle (P) in diese Kette eingelagert.

... MAAMAAMAAPAAM ...

Die Bindung des Arginins in der Peptidkette findet nur durch α-Aminogruppen und Karboxylgruppen statt. Je nachdem ein A-Molekül in der Kette steht, wird es durch die benachbarten Bausteine in seiner Reaktionsfähigkeit beeinflußt. — — Es ist daher selbstverständlich, daß bei einer gegebenen Protaminstruktur immer wieder nur ganz bestimmte Aminosäuren synthetisiert werden können. — — Die chemische Konstitution des Protamins bildet die Matrize für das neu zu bildende arteigene Protein. Durch die enge Aneinanderreihung der A-Moleküle im Protamin ist zugleich die Möglichkeit gegeben, daß gleichzeitig nebeneinander neu gebildete Aminosäuren sich im naszierenden Zustand zur artspezifischen Peptidkette vereinigen."

„Auch im Virus liegt ein spezifisch aufgebautes Molekül vor, das sich im geeigneten Zellmilieu autokatalytisch vermehrt." R. E. Lg.

Oncley, J. L.-Boston, **Studien der dielektrischen Eigenschaften von Proteinlösungen. I. Karboxyhämoglobin.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 1115, 1938.)

Ferry, J. D., und J. L. Oncley-Boston, **Studien der dielektrischen Eigenschaften von Proteinlösungen. II. Die wasserlöslichen Proteine des normalen Pferdeserums.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 1123, 1938.)

Moleküle mit permanentem elektrischem Moment (polare Moleküle) weisen eine charakteristische Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (DK) auf, indem von einer bestimmten von Größe, elektrischer Ladungsverteilung und kolloidem Zustand (Hydratation) des Moleküls abhängigen Frequenz ab die eine endliche Einstellzeit erfordernde Dipolausrichtung dem schnellen Wechseln des äußeren Feldes nicht mehr folgen kann. Bei binären Mischungen können zwei solcher Gebiete gegeben sein. In der ersten Arbeit beschreibt Verf. nach Rekapitulation der theoretisch-mathematischen Gesetzmäßigkeiten (Debye) eine Brückenmeßapparatur, mit der an Karboxyhämoglobin (aus Pferdeblut) zwischen 25000 und 2,5 Millionen Hz die DK gemessen wurde. Die gefundene (einfache) Dispersionskurve gestattet die Berechnung der charakteristischen Konstanten: ε_0, ε_∞, Dipolmoment und Dispersionsfrequenz.

In der zweiten Arbeit legen Verff. ausführliches experimentelles Material vor über die Frequenzabhängigkeit der DK von Serum-, Albumin- und Pseudoglobulin-Lösungen. Sie alle weisen eine charakteristische, im Sinne der Debye'schen Dipoltheorie zu deutende starke Dispersion auf. H. Schfr.

Krautwald, A., und M. Stuhlmann, **Untersuchungen zur Frage der herzwirksamen Form des Kalziums.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **188**, 152, 1938.)

Anschluß an die von Hastings (1934) aufgestellte Theorie, nach der alles Ca des Blutplasmas als Eiweiß-Salz vorliegt, das teilweise dissoziiert ist. [Daneben spricht die Schule von Hastings von einer Übersättigung des Karbonats und Phosphats des Ca in den Körperflüssigkeiten.]

Bestätigung des Satzes von Hastings, daß am isolierten Froschherz im Bereich physiologischer Grenzen allein das ionisierte Ca (nicht seine Komplexverbindungen) die herzwirksame Form darstellt.

Aber daneben wird doch noch etwas gefunden, was an den Heubner-Effekt mit Kalziumphosphat usw. (vgl. Kolloid-Z. **34**, 253, 1924) erinnert: Zusatz von fein verteiltem Quarz, Kaolin, Tierkohle zur Durchspülungsflüssigkeit bewirkten an Ca-arm ernährten und auch an hypodynamischen Herzen einen Anstieg der Hubhöhen. Voraussetzung ist allerdings die Anwesenheit von wenn auch nur geringen Mengen von Ca-Ionen. Zu deren Deutung kommt Abdichtung von Zellmembranen oder Adsorption von Ermüdungsstoffen (nach Wieland) kaum in Betracht. Vielleicht bringt der Anstoß der kleineren Teilchen eine unspezifische mechanische Erregung des Herzens hervor. [Hat vielleicht auch der nichtdissoziierte Ca-Protein-Komplex eine solche Heubner-Wirkung? Ref.]
R. E. Lg.

Jahnel, F., **Über das Überleben von Trypanosomen und Rekurrenzspirochäten nach Abkühlung in flüssigem Helium bis auf — 269,5°.** (Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **94**, 328, 1938.)

Jahnel geht noch weiter wie Klinke: Nach 5 Stunden Abkühlung auf 3,7° über dem absoluten Nullpunkt war noch Überimpfung möglich. Vielleicht ist die Virulenz abgeschwächt. R. E. Lg.

Dastur, R. H., und S. V. Mensikai, **Isoelektrischer Punkt der Proteine der Gewebe der Baumwollpflanze in Beziehung zum p_H des Zellsaftes.** (J. Indian Botan. Soc. **17**, 149, 1938.)

Während der Wachstumszeit findet 5mal ein Fallen und Steigen der Azidität des Zellsaftes in der Wurzel und dem Stamm statt. Auch die Azidität des Zellsaftes der Blätter zeigt Schwankungen. Die Proteine der Gewebe bleiben während der ganzen Zeit positiv geladen. Die Stärke dieser Ladung und damit auch das Adsorptionsvermögen ändert sich mit dem jeweiligen p_H des Zellsaftes. R. E. Lg.

Pillemer, L., E. E. Ecker, V. C. Myers und E. Muntwyler, **Chemische und immunologische Untersuchungen über die Wirkungen strahlender Energie und Oxydation auf kristalline Urease.** (J. biol. Chemistry **123**, 365, 1938.)

Wie nichtkristalline Urease (nach Collier 1932) wird auch kristalline durch UV-Bestrahlung zerstört. Im Gegensatz zur oxydierten Urease kann die bestrahlte durch reduzierende Mittel wie H_2S und KCN nicht wieder aktiviert werden. Betrahlte Urease erzeugt auch keine Antiurease, wie es gewöhnliche und oxydierte Urease in gleichem Sinne tun. R. E. Lg.

Eppright, E. S., und A. H. Smith, **Änderung des Wassers der Gewebe, beeinflußt durch Nahrungsmittel, die verschiedene Mineralzusätze enthalten.** (Amer. J. Physiol. **121**, 379, 1938.)

Ist NaCl der einzige Zusatz zu einer salzarmen Kost, so tritt in den Geweben (mit Ausnahme des Skelettmuskels) die bekannte Erhöhung des Hydratationsgrades ein. Nach Ca-Zugabe sind Muskel, Leber, Herz und vielleicht auch die Milz weniger hydratisiert. R. E. Lg.

Mc Lean, F. C., und M. A. Hinrichs, **Die Bildung und das Verhalten von kolloidem Kalziumphosphat im Blut.** (Amer. J. Physiol. **121**, 580, 1938.)

F. Eichholtz und E. H. Starling hatten 1925 einen nichtdiffusiblen kolloiden Komplex aus Ca und P im Blut erzeugt.

Es gelingt dieses sowohl bei Zugabe einer isotonischen Mischung von Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 von p_H 7,4 zum Serum in vitro, wie auch im strömenden Blut nach intravenöser Injektion oder Zufuhr vom Verdauungskanal aus. Es findet sowohl Reaktion mit dem freien wie mit dem an Proteine gebundenen Ca statt. Als Übergangsform scheint sich $CaHPO_4$ zu bilden (vgl. auch M. J. Shear, 1929). Es erfordert einige Zeit, bis dieses endgültig in $Ca_3(PO_4)_2$ übergeht. Entnimmt man strömendes Blut im $CaHPO_4$-Zustand, so schreitet die Bildung von $Ca_3(PO_4)_2$ in vitro weiter fort.

Wird fertig gebildetes kolloides Kalziumphosphat ins strömende Blut gebracht, so verschwindet es daraus bald sowohl bei normalen wie bei Hunden, denen die Epithelkörperchen entfernt waren. Eine Adsorption der kolloiden Verbindung an die Erythrozyten wurde nicht beobachtet.

[Die Arbeiten von W. Häubner hierüber (Kolloid-Z. **35**, 56, 1924) scheinen den Autoren nicht bekannt zu sein.] R. E. Lg.

Yamamoto, H., **Einfluß einiger Bestandteile des Serums auf den Stoffwechsel der Gewebe in vitro. IV.** (Tohoku J. exp. Med. **34**, 189, 1938.)

Von den Aminosäuren wirkt Zystin steigernd, Tryptophan und Tyrosin weniger, Alanin und Glykokoll gar nicht. R. E. Lg.

Kusano, S., **Studien über die Eiweißkörper sowie den kolloid-osmotischen Druck des den Skelettmuskel durchspülenden Blutes. I, II.** (Tohoku J. exp. Med. **34**, 246 und 260, 1938.)

Unter normalen Verhältnissen entnimmt der Muskel dem zirkulierenden Blut geringe Mengen Wasser und gibt Globulin an das Blut ab. Bei Wasser- und Eiweißverlust des Blutes gibt er Wasser und größere Mengen Globulin an das Blut ab.

Beim Hundeversuch mit beiderseitiger Nephrektomie oder Uroterenunterbindung ist letzteres noch gesteigert. R. E. Lg.

Sato, A., K. Shoda und Sh. Miyazaki, **Ist menschliche Milch eine Sekretion oder eine Exkretion oder sogar eine Filtration?** (Tohoku J. exp. Med. **34**, 301, 1938.)

Meist liegt eine Mischung vor von Sekretion und Filtration. Aber auch Fälle von Exkretion kommen vor. R. E. Lg.

Lux, H., **Die Häufigkeit der seltenen Erden in Tierknochen.** (Z. anorg. allg. Chem. **240**, 21, 1938.)

Von den Lanthaniden könnte man wegen ihrer Isomorphiebeziehung eine Einlagerung in das von R. Klement (1929) nachgewiesene Hydroapathitgitter und damit eine Speicherung im Knochen erwarten. In Wirklichkeit ist der Gehalt an seltenen Erden darin 100mal geringer als in der Erdrinde. Offenbar werden sie in anderen Geweben des Organismus vorher abgefangen.

Die von S. Gabriel (1894) zuweilen beobachtete Rosafärbung von Knochenasche ist also nicht (wie Gabriel glaubte) auf seltene Erden zurückzuführen. Durch die Einwirkung der reduzierenden Gase entstand vielmehr in Kalziumphosphat kolloid verteiltes metallisches Kupfer Auch in Zuckern findet man diesen Kupferrubin. R. E. Lg.

Console, A. D., und O. Rahn, **Eine Studie über Gelatineverdauung durch Bacillus subtilis.** (J. Bacteriol. **36**, 47, 1938.)

Wenigstens zum Teil ist diese bedingt durch ein extrazelluläres Enzym, welches Berkefeldfilter passiert. R. E. Lg.

Henshaw, P. S., **Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf kernhaltige und kernfreie Eiteile.** (Amer. J. Cancer **33**, 258, 1938.)

Seit den klassischen Untersuchungen von G. und O. Hertwig (1911) u. a. war es immer noch nicht ganz ausgeschlossen, daß Veränderungen des Zytoplasmas, der Zellmembran oder des umgebenden Mediums indirekt den Kern beeinflußten. Hier wird an Arbacia-Eiern gezeigt, daß die Wirkung der Röntgenstrahlen am Kern unmittelbar einsetzt. R. E. Lg.

Frei, W., **Neuere Ergebnisse der physikalisch-chemischen Erforschung filtrierbarer Vira.** (Z. Infektionskr., paras. Krankh., Hgg. d. Haustiere **53**, 253, 1938.)

Nur in einer Anmerkung wird die kolloidgeschichtlich bedeutsame Tatsache erwähnt, daß Frei 1917 die „Verwendung von Zentrifugen mit sehr hoher Umdrehungszahl" zur Abscheidung der Vira empfahl. G. Wiegner berechnete damals die Umdrehung von 40000 in der Minute.

Frei warnt vor einer allgemeinen Übertragung der Ergebnisse mit kristallinen Virusproteinen auf sämtliche Virusarten. Vielleicht sind andere Vira Kohlehydrat- oder Lipoidmoleküle, wieder andere auch zelliger Natur. Es scheint hier die Grenze zwischen Nichtlebendem und Lebendem zu sein.

Haben die Moleküle Enzymcharakter, so darf man an die Mehrstoffkatalysatoren im Sinne von Mittasch denken, welche je nach der Wahl der (an sich unwirksamen) Partner besonders ausgeprägte Spezifität zeigen. R. E. Lg.

Biskupski, F., **Die Wirkung des Alkohols auf die Permeabilität der Froschhaut.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tier **240**, 287, 1938.)

Der Befund von A. Lasnitzki (1920), wonach kleine Narkotikamengen eine reversible Permeabilitätsverminderung, höhere eine irreversible Vermehrung herbeiführen, wurde an Alkohol mit der Wechselstrombrücke nachgeprüft.

5 bis 6 Proz. vermindern die Permeabilität reversibel. 20 bis 30 Proz. steigern sie irreversibel, wahrscheinlich infolge Zerstörung der Gewebestruktur. Bei 2 bis 3 Proz. tritt häufig in der ersten Stunde eine reversible Permeabilitätserhöhung ein. R. E. Lg.

Kimball, G. C., **Wachstum von Hefe in einem magnetischen Feld.** (J. Bacteriol. **35**, 109, 1938.)

Bei 5 Minuten Einwirkungszeit Hemmung, ebenso bei 20 bis 150 Minuten. Dazwischen Wirkungslosigkeit. Vermutung der örtlichen Verschiebung eines Moleküls im Protoplasma. [Nachprüfung wird nötig sein.] R. E. Lg.

Heppel, L. A., und C. L. A. Schmidt, **Studien über den Kaliumstoffwechsel der Ratte.** (Univ. Calif. Publ. Physiol. **8**, 189, 1938.)

Die durch K-Mangel herbeigeführte Wachstumsverzögerung bei jungen Ratten kann teilweise durch Rb ersetzt werden. Überschuß führt zu Tetanie. [Alkalose der Zellen? Ref.] R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Sweany, H. C., J. D. Porsche und J. R. Douglass, **Chemische und pathologische Untersuchungen von Staublungen.** (Arch. Pathology **22**, 593, 1936.)

Zu einer Angabe von G. Rosenfeld in der „Medizinischen Kolloidlehre" S. 727 ist der Befund wichtig, daß bei Kohlearbeitern (mit Anthrakose), die in einen Kieselsäurebetrieb kommen, die Lymphgänge für den Zutritt von Kieselsäure blockiert sind. Im Parenchym steigt aber deren Gehalt viel höher als bei Menschen mit normaler Lunge. R. E. Lg.

Roller, P. S., **Korngrößenverteilung keramischer Pulver, bestimmt nach der Teilchengrößen-Luftanalyse.** (J. Amer. ceram. Soc. **20**, 167, 1937.)

Apparatur, in welcher das zu untersuchende Pulver sich selbsttätig in kreisförmigem Umlauf entgegen dem Luftstrom bewegt. R. E. Lg.

Sweany, H. C., R. Klaas und G. L. Clark, **Die Feststellung von kristalliner Kieselsäure im Lungengewebe durch Röntgenanalyse.** (Radiology **31**, 299, 1938.)

Bis herunter zu 0,2 Proz. SiO_2 sind damit feststellbar. R. E. Lg.

Sweany, H. C., **Siliko-Tuberkulose.** (Illinois Med. J. **1938**, Nr. 12.)

Drei Faktoren sind dabei zu unterscheiden: Silikose, TBC und inerter Staub. Silikose und TBC verstärken sich gegenseitig. Kohlenstaub hemmt beide. Aber er begünstigt akute Infektionen. R. E. Lg.

Sylla, A., **Berufsschädigungen der Atmungsorgane.** (Med. Klinik **1939**, 79. — Glastechn. Ber. **17**, 122, 1939.)

Staubmengen von bis 50 mg/cm³ Luft sind ungefährlich. Mehr als 100 mg/cm³ sind bedenklich. 75 bis 90 Proz. werden vor der Lunge abgefangen und wieder herausbefördert (Nase, Flimmerstrom usw.). In die Lunge gelangen hauptsächlich Teilchen von 10 μ. Quarz- und Asbeststaub sind besonders gefährlich. Verhältnismäßig harmlos ist der Staub einer größeren Reihe von Metallen, ebenso Staub von Hartgummi, Papier, Baumwolle, Holz. R. E. Lg.

Spengler, O., **Über Zuckerstaubexplosionen.** (Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **89**, 242, 1939.)

Einleitung zum (folgenden) Aufsatz von Burkhardt. Suche nach weiteren Ursachen. Die Bildung von Salpetersäureestern des Zuckers kommt nicht in Betracht. R. E. Lg.

Burkhardt, E., **Über die elektrostatischen Aufladungserscheinungen beim Zucker und die hierdurch bedingten Möglichkeiten der Entzündung eines Zuckerstaub-Luftgemisches.** (Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **39**, 244, 1939.)

Beyersdorfer (1923) hatte nur die auftretende Überschußladung des Zuckerstaubes gemessen. Es war jedoch notwendig, die beiden Ladungen getrennt zu messen. Vier Ursachen der Aufladung werden erkannt: a) Die nach der Coehn'schen Regel zu erwartende. b) Die starke piezoelektrische Eigenschaft des Rübenzuckers. Von zwei zusammenhängenden Teilchen, die dem Luftdruck ausgesetzt waren, wird nach der Trennung der eine negative, der andere positive Ladung tragen. c) Einfluß der Wasserhaut auf den Kriställchen. Dieses Wasser trägt den Hauptgehalt der Elektrolytverunreinigungen. Für diesen Effekt ist der Trägerstoff fast bedeutungslos. d) Nach Erwärmung der Kristalle treten durch ungleichmäßige Abkühlung (z. B. Berührung mit einer kalten Wand) Spannungen auf, die Ladungen erzeugen.

Gefährliche elektrische Ladungsbildungen treten nur im Windsilter auf, wo die Ladungstrennungen erfolgen. R. E. Lg.

Tödt, F., **Die Verhütung von Zuckerstaubexplosionen.** (Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **89**, 273, 1939.)

Eine Erdung blieb oft ohne Erfolg. Hilfe bringt die leicht durchzuführende Unterabteilung der Staubräume durch Anbringung von Metallgittern und ferner Vermeidung eines großen Luftüberschusses beim An- und Abschalten der Mahlanlage. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Chitrik, S. I., und Je. F. Zybakin, **Der elektrische Widerstand der Schicht beim Schmelzen von Ferrosilicium.** (Theorie und Praxis Metallurg. [russ.: Teorija i Praktika Metallurgii] **10**, Nr. 3, 23, 1938.)

Der spezifische elektrische Widerstand von Koks steigt mit fallender Korngröße. Dieses Verhalten wird durch die mit fallender Korngröße wachsende Anzahl von Übergangswiderständen bedingt. Mit steigendem Druck nimmt der Widerstand des Kokses ab, wobei die Abnahme um so beträchtlicher ist, je kleiner die Koksstücke sind. Mit steigender Temperatur bleibt der Widerstand des Kokses bis 600° unverändert. Zwischen 600—850° fällt der Widerstand stark ab von da an bleibt er bis 1450° konstant. Der Widerstand eines Gemenges von Koks und Quarz hängt vom Verhältnis der Stückgröße beider Stoffe ab, ist jedoch von den absoluten Größenverhältnissen unabhängig. H.

Jelissejew, I. S., und F. S. Nagirujak, **Über die Oxydation des Pyrits und die Umsetzung der Reagenzien beim Flotationsprozeß.** (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnie Metally] Nr. 10, 38, 1938.)

Behandelt man Pyrit mit einer $Ca(OH)_2$-Lösung, so kann man im Filtrat die Bildung von S_2O_3'' feststellen. Verff. nehmen an, daß die S_2O_3'' aus CaS_2O_3 gebildet werden, das seinerseits aus CaS_2, welches infolge der Reaktion $FeS_2 + Ca(OH)_2 — CuS_2 + Fe(OH)_2$ entsteht, gebildet wird. Durch die im Wasser gelöste Kohlensäure bildet sich aus CuS_2O_3, $H_2S_2O_3$, welches in H_2SO_3 und S zerfällt. Die SO_3'' wirken bei der Flotation von Zinkblende und Pyrit depressierend. Um diese depressierende Wirkung der SO_3'' zu vermeiden, nimmt man die Flotation bei einem p_H von 7,15—7,35 vor. In neutraler Lösung würde das SO_3'' reduziert werden, während es in alkalischer Lösung zu SO_4'' oxydiert wird. H.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Sawai, J., und J. Kubo, **Untersuchung über zweiphasige Gläser. II. Über das Kupferrubinglas.** (Mem. Coll. Engin., Kyoto **10**, 6, 1937.)

Ein stark reduzierend geschmolzenes Cu-haltiges Na—Ca—SiO_2-Glas ist nach rascher Kühlung der Schmelze farblos, weil das Cu atomistisch verteilt ist. Beim Wiedererhitzen erfolgt das Auskristallisieren des Cu bzw. Cu_2O zu kolloider Größe bei Temperaturen etwas unterhalb des Fließpunktes. Die Intensitäten der bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Zeiten auftretenden Färbungen werden hier photoelektrisch gemessen. Bei der höchsten hier erlaubten Temperatur tritt ein zweites Maximum auf,

das mit einem stärkeren Anwachsen der Kristalle zusammenhängt. Etwas darüber verschwinden sie plötzlich. R. E. Lg.

Neumann, C., und A. Dietzel, **Die Farbkörper in den sogenannten kohlegelben Gläsern.** (Glastechn. Ber. **16**, 389, 1938.)

Den 70 Jahre alten Streit glaubte K. Fuwa (1936) durch die Angabe entschieden zu haben, daß das Färbende kolloider Kohlenstoff sei. Diese Angabe erweist sich als falsch. Die Gelb- oder Braunfärbung wird durch Sulfide bedingt, wie dieses auch F. Hundeshagen (1930) angenommen hatte. R. E. Lg.

Gerlach, W., **Eine spektroanalytische Feststellung von Goldrubinglas.** (Glastechn. Ber. **16**, 391, 1938.)

Bei einem Kunkel'schen Glasbecher hatte auch die Fluoreszenzanalyse keinen Aufschluß geben können, ob Kupfer- oder Goldrubinglas vorliegt. Die Spektralanalyse zeigt Cassiuspurpur (Au, Sn) an. R. E. Lg.

d) Photographie.

Aoyama, Sh., und T. Fukuroi, **Die Wirkung von verschiedenen Elementen und Verbindungen auf photographische Platten.** (Sci. Rep. Tóhoku Imp. Univ. Ser. I, **26**, 641, 1938.)

Eine nicht ganz klare Entscheidung darüber, ob es sich um Strahlung oder um eine unmittelbare chemische Wirkung handelt. Zwar heißt es, die chemische Wirkung sei wahrscheinlicher. Aber es wird auch davon gesprochen, daß die Wirkung des (besonders stark wirkenden) Hg mehr durch eine Glas- als durch eine Quarzwand behindert werde. In ihrer Wirksamkeit ordnen sich $Cu_2O > Cu > CuO$. Frisch poliertes Mg wirkt stärker als eine gealterte Oberfläche. Vom Russel-Effekt (H_2O_2) wird nicht gesprochen. Aber es soll sich um eine Aktivierung der (2- oder mehratomigen) Gase durch die gittergestörten Atome der Oberfläche der Metalle oder ihrer Verbindungen handeln. R. E. Lg.

Bürki, F., und U. Ostwalt, **Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in photographischen Entwicklern und ihr Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit.** (Helv. chim. Acta **22**, 30, 1939.)

Das Sulfit spaltet hydrolytisch genügend OH-Ionen ab, um Pyrogallol zum Entwickler für AgBr zu machen. Es ist dieses ein Feinkornentwickler.

Wird Trinatriumphosphat als Alkali verwendet, so tritt durch seine Gerbewirkung auf die Gelatine eine Verzögerung der Entwicklung ein. Es wird angegeben, daß hierdurch die Gerbewirkung des Pyrogallols verstärkt wird. [In den meisten Fällen fordert man aber von dieser gerbenden Entwicklung, daß sich die Gerbung allein auf die entwickelten Stellen beschränke. Ref.] R. E. Lg.

f) Gerberei.

Antschelewitsch, S. P., **Appretion von Juchten.** (Leder-Schuh Ind. [russ.: Koschewenno-Obuwnoja Promyschlennost] Nr. 9, 18, 1938.

Für die Glanzappretur von Juchtenleder eignet sich folgendes Rezept: 46,5 g Tischlerleim, 155 ccm 10proz. Kaseinlösung, 8 g Negrosin, 100 ccm Wachsemulsion, 340—385 ccm Blut. Man ergänzt mit Wasser auf 1 Liter. Zur Herstellung der Wachsemulsion werden 2 g K_2CO_3 und 1 g Seife in heißem Wasser gelöst und 10 g geschmolzenes Wachs zugesetzt. Man erhitzt, bis sich eine gleichmäßige Masse bildet und setzt bis 100 ccm Wasser zu. Zur Herstellung der Appretur löst man den Leim in 200 ccm heißem Wasser, fügt 2,5—3,5 g Alizerinöl hinzu und schließlich das Nigrosin gelöst in 100 ccm heißem Wasser. Nach dem Abkühlen setzt man die übrigen Komponenten zu. — Eine Appretur, die sich zum Schutze von polierten Stellen am Leder eignet, besteht aus: 85 g Tischlerleim, 85 ccm 10proz. Kaseinlösung, 50 g Nigrosin, 8,5 g Alizerinöl und soviel Wasser, daß das Volumen 1 Liter wird. Diese Appreturen sind den gebräuchlichen Schellackappreturen gleichwertig. H.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Osstrikow, M. S., **Die Abhängigkeit des Abpressungsvermögens des Torfes von der Oberflächenspannung des Wassers.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 655, 1937.)

Im Gegensatz zu Ostwald findet Verf., daß durch Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen zu dem im Torf adsorbierten Wasser die Abpreßbarkeit nicht vergrößert, sondern im Gegenteil verkleinert wird. Z. B. enthält ein Torfbrikett, dem Isoamylalkohol zugesetzt worden war, bei 50 at. noch 359 Proz. Wasser (bezogen auf Trockensubstanz), während ein Torfbrikett ohne Zusatz von Isoamylalkohol bei dem gleichen Druck nur 336 Proz. Wasser enthielt. Hingegen hat die Gegenwart von Luft auf die Abpreßbarkeit starken Einfluß. Ein Torfbrikett enthielt bei 80 at., falls keine Luft vorhanden war, 371 Proz., beim Vorhandensein von Luft 325 Proz. Wasser. In Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen steigt die Hydrophilität des Torfs. Je höher die Viskosität des im Torf enthaltenen Wassers, um so kleiner die Abpreßbarkeit. H.

Jakadin, A. J., **Der Einfluß des Flößens von Eichenholz auf den Tanningehalt.** (Leder-Schuhind. [russ.: Koschewenno-Obnwnaja Promyschlennost] Nr. 9, 19, 1938.)

Durch das lange Liegen im Wasser beim Flößen, entstehen große Tanninverluste bis zu 38 Proz. Die Qualität der Tannide wird verbessert, da die nichttanninartigen Stoffe infolge ihres kleinen Mol-Gew. in größerem Maße diffundieren. H.

de Luca, H. A., W. B. Campbell und O. Maass, **Messung der Dielektrizitätskonstante der Zellulose.** (Canadian J. Res. **16** B, 273, 1938.)

Gemessen in einer Mischung von Benzol und Dichloräthylen zeigt die Zellulose DEK. 6,1. R. E. Lg.

Worner, R. K., und R. T. Mease, **Wirkung der Reinigungs-Behandlung auf Baumwolle.** (Bur. Stand. J. Res. **21**, 609, 1938.)

Es sind hiernach festzustellen: Steigender Gewichtsverlust, Verminderung der Viskosität in der Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung, erhöhte Kupferzahl, aber keine wesentliche Änderung des Gehaltes an α-Zellulose. R. E. Lg.

Voss, W., R. Bauer und J. Pfirschke, **Über den Aufbau von jungen hochverholzten Zellwänden, I—V.** (Ann. d. Chem. **534**, 95, 135, 161, 185 und 204, 1938.)

Der mikroskopische Aufbau der Stammhölzer ist so verwickelt, daß der Chemiker abgeschreckt werden muß, an ihnen Untersuchungen zu machen, z. B. über die Beziehung Zellulose: s. l. Xylan. Als „Modellholz"

wurden deshalb Kernschalen von Kirschen, Pflaumen und Walnüssen gewählt. Die gefundenen ganzzahligen Verhältnisse führen zu der Vermutung, „daß die Xylanketten nicht in unregelmäßiger oder regelmäßiger Verteilung im Innern des Zelluloseskelettbündels mit eingebündelt sind, sondern daß sie als Schale um ein [kreisförmig angenommenes] Zellulosebündel herumgelegt sind". Das steht in Zusammenhang mit der „morphologischen Struktur", die K. Hess bei der gewachsenen Faser [im Gegensatz zu den Kunstfasern von Staudinger] annimmt.

Beim Stammholz der gleichen Bäume zeigt sich das Verhältnis 3:1 oder 2:1, wie es bei den Kernschalen gefunden worden war, nicht. R. E. Lg.

Staudinger, H., und I. Jurisch, **Über den Polymerisationsgrad der Zellulose in Ligniten.** (Papierfabr. **37**; Techn. Wiss. I, **181**, 1939.)

Der Polymerisationsgrad der Baumwolle und Ramie ist 3000, bei Zellstoffen aus Fichten-, Kiefern- und Buchenholz schwankt er zwischen 900 und 1100. Unter 200 ist das Faserbildungsvermögen aufgehoben. Dieser geringe Polymerisationsgrad wird fast erreicht von der Zellulose der Lignite, d. h. der in Braunkohlenlagern vorkommenden Holzreste. Außerdem wird diese besonders leicht durch NaOH angegriffen. Sie ist deshalb zur Papierherstellung unbrauchbar. R. E. Lg.

Berl, E., und W. Koerber, **Untersuchungen an Zellulose-Verbindungen.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 154, 1939.)

Bei —50° C können Zelluloseester in gewissen Flüssigkeiten gelöst werden, in denen sie bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich sind. Wahrscheinlich bilden sich lösliche Molekülkomplexe, die bei höherer Temperatur zerfallen. [Dieses gilt in einem anderen Temperaturbereich auch für die bei +18° C wasserlöslichen Methylzellulosen. Ref.] R. E. Lg.

Weidner, J. T., **Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Durchmesser und die Länge von Sulfitzellstoff-Fasern.** (Paper Trade J. **67**, Nr. 1, 31, 1939.)

Wie beim fertigen Maschinenpapier (wegen der Orientierung der Zellstoffasern) findet man bei Änderung der Luftfeuchtigkeit auch bei der Einzelfaser eine Veränderung der Breite, die etwa 6mal so groß ist wie die der Länge. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Sabrou, L. G., und E. M. Renaudie, **Bildung mikroskopisch sichtbarer Asphaltprodukte beim Altern von Schmierölen.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 1050, 1938.)

In künstlich 40 Stunden lang bei 150° gealterten Motorölen treten mikroskopisch sichtbare Asphaltbildungen auf, deren Korngröße und Menge zur Viskositätszunahme des Öls in deutlicher Beziehung steht. P. M.

Bassett, H. N., **Die Regenerierung von Schmieröl.** (Ind. Chemist **14**, 359, 1938.)

Die Verunreinigungen bestehen aus Wasser, Schlamm und unter Umständen Metallstaub. Die physikalische Reinigung besteht im Absitzenlassen und Filtrieren; bei der physikalisch-chemischen Reinigung werden außerdem chemische Behandlungen des Öles in den Prozeß eingeschaltet, z. B. mit konzentrierter H_2SO_4 oder mit Bleicherden. Die Zentrifuge kann bei der Reinigung wertvolle Dienste leisten. Bei Turbinenöl kann man entweder kontinuierlich einen Teil des Öles abzweigen und regenerieren oder abschnittsweise alles Öl erneuern und das abgezogene alte Öl für sich behandeln. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Bowden, F. P., und T. P. Hughes, **Physikalische Eigenschaften von Oberflächen. IV.** (Proc. Roy. Soc., Ser. A **160**, 575, 1937.)

Durch Thermoelementwirkung zweier gegeneinander reibender Metalle ließ sich der Beweis erbringen, daß beim Schleifen und Polieren genügend Wärme entsteht, um eine Erweichung oder ein Schmelzen der Oberflächenschichten herbeizuführen. Das schlechtwärmeleitende Bi gibt höhere Temperatur als das gutleitende Cu. Daraus kann gefolgert werden, daß die Temperaturen bei dem noch schlechter leitenden Glas und Aluminiumoxyd noch höher steigen.

Damit eine gute Angreifbarkeit sich ausbildet, darf der Schmelzpunkt des Poliermittels nicht viel niedriger liegen als der des zu Polierenden. Die Härteunterschiede bekommen erst dann größere Bedeutung, wenn die Härte des Poliermittels mit der Temperatursteigerung stark abnimmt. Oxamid (Schmelzpunkt 417°) poliert Bleiglas (Erweichungspunkt 469°) gut, Quarz (1710°) gar nicht, Pyrexglas (815°) fast nicht. Sodaglas (600°) wird noch etwas angegriffen. Bleiglas zeigt die ausgesprochene Beilby-Schicht. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Yager, W. A.-New Jersey, **Der Einfluß der Zusammensetzung plastischer Massen auf Dielektrizitätskonstante und dielektrische Verluste.** (Trans. electrochem. Soc. **84**, H. 24 1938.)

Verf. führt Messungen der Dielektrizitätskonstante und des dielektrischen Verlustes im Frequenzbereich von 1 kc bis 35 mc bei 21—29° aus. Es wurde ein besonderer Kondensator für möglichst genaue Messungen, besonders bei hohen Frequenzen entwickelt. Die mathematische Auswertung der Versuchsergebnisse wird ausführlich erläutert.

Polyvinylchlorid besitzt ein breites hohes Maximum des dielektrischen Verlustes bei 10^4 Frequenzen/Sekunde. Verf. hält die Rotation oder Vibration der Kettenbindungen für die Ursache. Beim Polyvinylazetat liegt dieses Maximum unterhalb 1 kc. Ein breites niedriges Maximum, das von der Rotation der polaren Azetatgruppen verursacht wird, liegt bei diesem Stoff bei $4 \cdot 10^6$ Frequenzen. Da die einzelnen Molekülgruppen verschieden stark behindert sind, treten sehr stark unterschiedliche Relaxationszeiten auf, auf diese Weise die Breite des Maximums bewirkend. Mit wachsendem Molekulargewicht verschiebt sich das Niedrigfrequenzmaximum zu geringeren Frequenzen. Wasser beeinflußt die Hochfrequenzverluste, während Oberflächenveränderungen der zu untersuchenden Proben das Niedrigfrequenzgebiet beherrschen.

Mischungen der Stoffe zeigen mittlere Eigenschaften. Polystyrol besitzt bei fast allen Frequenzen die gleichen Verluste. Die Systeme Methylmethakrylat, Äthylallalose, Zelluloseazetat, Chloropren, Phenolaldehyd- und Harnstoffaldehydkondensate werden eingehend durchgemessen.

Die Erfahrung lehrt, daß Weichmacher die ihren polaren Gruppen eignen Maxima einführen, wobei durch die starke Ionenleitfähigkeit und die polaren Gruppen hohe Maxima auftreten.

Kurt Ueberreiter.

Breitenbach, I. W.-Wien, **Der Polymerisationsvorgang.** (Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 204, 1939.)

Um eine rationelle Ausnützung der bereits außerordentlich zahlreichen Forschungsergebnisse auf dem Polymerisationsgebiet zu ermöglichen, stellt Verf. eine möglichst vollständige Übersicht zusammen. 276 polymerisierbare Stoffe werden behandelt. Es werden einerseits Arbeiten zitiert, welche sich mit dem Polymerisationsvorgang als solchem, besonders seiner Kinetik befassen, anderseits diejenigen, welche die technischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften untersuchen. Die Gesamtzahl der Zitate beträgt 464. Kurt Ueberreiter.

Leicerter, M. H.-San Franzisko, **Die Akrylharze.** (Contact Point **16**, 233, 1939.)

Verf. gibt eine Schilderung der Anwendungsmöglichkeiten der Kunstharze auf der Basis der Akrylsäure und ihrer Derivate für die Zahntechnik.

Zwei Möglichkeiten scheinen hervorragende Bedeutung in der Zukunft zu erwerben: 1. Anwendung als Reflektor in der Beleuchtungstechnik innerer Körperhöhlen (Reflektoren in Form gewundener Stäbe und dergleichen); 2. zur Herstellung von Zahnprotesen und künstlichen Zähnen. Bei letzterer Verwendungsart spielt die gute Färbbarkeit eine hervorragende Rolle. Polymere Akrylderivate werden mit monomeren angeweicht, gefärbt und in die gewünschte Form gebracht. Eine erneute Anwendung höherer Temperatur härtet das Gebilde in verhältnismäßig kurzer Zeit. Kurt Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der theoretischen Physik. Von G. Joos. 3. Auflage. XVIII, 704 Seiten mit 176 Fig. im Text. (Leipzig 1939, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis RM 22.—, geb. RM 24.—.

Ein Lehrbuch über ein Spezialgebiet, das nach 7 Jahren die 3. Auflage erlebt, bedarf beim Erscheinen dieser keiner Empfehlung mehr. Aber ein Hinweis auf die neue Auflage ist erforderlich: denn sie geht in sehr wichtigen Teilen entsprechend dem Fortschritt der Forschung wesentlich über die zweite Auflage (1934) hinaus, so z. B. in der Erweiterung der „Kernphysik" und in der Aufnahme neuer Erkenntnisse über den Ferromagnetismus. — Die der zweiten Auflage beigegebene Tabelle der Fachausdruck-Erklärungen ist auch in der neueren Auflage, einem leider dringenden Bedürfnis entsprechend, beibehalten. Daß der Verf. die Zahlenwerte der Atomphysik nicht in m und kg ausdrückt, hilft hoffentlich zur Überwindung des extremen Giorgismus.

Das Joos'sche Lehrbuch ist ein wunderbares Werk; es heißt zwar — entsprechend der vorwiegend verwendeten mathematischen Methoden — Lehrbuch der „theoretischen" Physik; aber die Betonung liegt auf dem Worte Physik! Walther Gerlach (München).

Remsen-Reihlen, **Einleitung in das Studium der Chemie.** Neu bearbeitet und neu herausgegeben von Prof. Dr. Hans Reihlen. 10. völlig neubearbeitete Auflage. XV, 324 Seiten, m. 59 Abbildungen u. 4 Tafeln. (Dresden 1939, Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 10.–.

Das Lehrbuch von Remsen bewährte sich in der von Prof. Reihlen vor 5 Jahren zum erstenmal besorgten Neubearbeitung im Anfängerunterricht, besonders für diejenigen, die Chemie als Nebenfach hören, außerordentlich. Das Werk ist durch eine einfache, daher leicht verständliche und doch erschöpfende Darstellung aller wichtigen Probleme ausgezeichnet. Gerade dies ist aber bei einem für den Anfängerunterricht bestimmten Lehrbuch eine unbedingte Voraussetzung.

Reihlen unterzog die eben erschienene Neuauflage einer gründlichen Umarbeitung. Dabei blieb der Umfang, was anerkennenswert ist, fast der gleiche. Stark umgearbeitet wurden die wichtigen Abschnitte über Kohle, Eisenerze, Silikate und die Spannungsreihe. Besonders zu begrüßen ist die Neuaufnahme von größeren und kleineren Abschnitten über heute aktuelle Tagesfragen, z. B. über Atomumwandlungen mit Neutronenstrahlen, Isotopentrennung durch Thermodiffusion, Verhüttung armer Eisenerze, Gewinnung von Schwefel aus Kokereigasen und die Darstellung der schweren Edelgase aus Luft. Die Abänderungen trugen weiter dazu bei, die Güte des Buches zu heben. Gerade nach der Neuordnung des Chemiestudiums wird das kurze Lehrbuch in der jetzigen Gestalt mit Nutzen für die Ausbildung der angehenden Chemiker herangezogen werden können. Es ist zu hoffen, daß die verdienstvolle Arbeit von Reihlen durch eine weite Verbreitung des Werkes belohnt wird.
A. Schöberl (Würzburg).

Organische Chemie. Von Dr. K. Freudenberg, o. Prof. der Chemie a. d. Universität Heidelberg. 239 Seiten. (Leipzig 1938, Quelle u. Meyer.) In Leinen geb. RM 5.—.

Der Verf. weist in der Einleitung des vorliegenden Buches darauf hin, daß dieses kein Lehrbuch der organischen Chemie sein will, sondern eine Lücke unseres Schrifttums auszufüllen bestimmt sein soll, die zur Zeit noch zwischen Schulbuch und Lehrbuch der organischen Chemie vorhanden ist. Dieses Werkchen soll, wie ausdrücklich hervorgehoben wird, die größeren Lehrbücher der organischen Chemie nicht ersetzen und in erster Linie den Belangen derjenigen Wissenszweige dienen, die die Chemie als Nebenfach betreiben. Aber auch der Chemiker wird diesem Buche manches zu seinem Nutzen entnehmen können, was er in dieser Weise dargestellt findet. Schon die ersten Seiten des allgemeinen Teiles von der Welt des Kohlenstoffes bringen manches, was vielen größeren Lehrbüchern der organischen Chemie heute noch fehlt: eine kurze Einführung in die Elektronenformulierungen. Auch auf die wirklichen Größenverhältnisse der Atome und ihre gegenseitige Lage wird wenigstens kurz hingewiesen, während die bisher allgemein üblichen Darstellungen des Tetraedermodelles ganz unzutreffende Vorstellungen erwecken. Der systematische Hauptteil des Buches bringt trotz seiner Kürze alle wichtigsten Marksteine des Tatsachenmaterials der organischen Chemie und weist bei jeder gegebenen Gelegenheit auf technisch wichtige Prozesse und Produkte, wie auf biologisch bedeutsame Verbindungen hin. Unter klarer Herausarbeitung der Zusammenhänge werden so eine erhebliche Zahl von wichtigen Naturstoffen dem Verständnis nähergebracht, die sonst infolge ihres komplizierten Baues außerhalb des Rahmens einer solchen Einführung in die organische Chemie liegen. So wird dieses Büchlein nicht nur dem Nichtchemiker eine wertvolle Einführung in das Gebiet der organischen Chemie sein, auch der Chemiestudierende wird mancherlei Lücken seines Wissens damit auszufüllen vermögen. Max Boëtius (Dresden).

Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Erster Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" der

„Union internationale de Chimie". Von C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Böttger-Leipzig, F. Feigl-Wien, A. S. Komarovsky-Odessa, Strafford-Manchester. (Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis RM 34.—, geb. RM 36.—.

Mit den vorliegenden Tabellen tritt die „Int. Komm. usw." der „Union internationale de Chimie" — vom IX. Int. Kongreß für reine und angewandte Chemie zu Madrid 1934 beauftragt, über die aufgefundenen neuen Reaktionen in geeigneten Intervallen kritische Berichte von dokumentarischem Charakter herauszugeben —, erstmalig an die Öffentlichkeit.

Ein solcher Auftrag erscheint allein schon dadurch gerechtfertigt, daß seit 10 oder 15 Jahren zu den klassischen Reagenzien der qualitativen Analyse eine unerwartet große Anzahl neuer, darunter großenteils organischer Stoffe hinzugetreten sind, die vielfach nach Empfindlichkeit und Eindeutigkeit, selbst in Gegenwart großer Begleitmengen nächst-verwandter Stoffe, alle Ansprüche des Analytikers bestens zu erfüllen versprechen.

Angesichts der schier erdrückenden Fülle neu aufgefundener Reagenzien ist es für den einzelnen Chemiker nicht leicht, unter ihnen das für ihn Brauchbare auszuwählen und die erforderlichen objektiven Unterlagen über die Brauchbarkeit zu erfahren. In dieser Hinsicht soll ihm das Tabellenwerk helfend zur Seite stehen, soll es ihn der ersten prinzipiellen Sondierungen und Nachprüfungen entheben und ihm das zugänglich machen, was heute als bewährt oder mindestens erfolgversprechend gelten darf.

Der Bericht bringt einmal eine möglichst vollständige Zusammenstellung der über die einzelnen, im Zeitraum 1910 bis Ende 1936 aufgefundenen Reagenzien erschienenen Originalarbeiten und diesbezüglicher Buchliteraturstellen. Die Einteilung wurde getroffen nach den nachzuweisenden Ionen; verzeichnet werden bei jedem Reagens die Reaktionsart (Fällung, Farb- oder katalytische Reaktion o. a.), Ausführungsangaben, Empfindlichkeit und Bemerkungen über Störung oder Nichtstörung der Reaktion durch andere Bestandteile.

Dem internationalen Charakter des Berichtes entsprechend ist der Text dreisprachig abgedruckt; um em schon dadurch verstärkten Umfang möglichst ntgegenzuwirken, ist für die detaillierten Erläuterungen eine abgekürzte, formelhafte Symbolik benutzt worden. Damit wird wohl die erstrebte Raumersparnis erzielt, die Benutzung des Werkes aber nicht unbeträchtlich erschwert! Der Leser muß sich entweder von vornherein intensiv in die neuartigen Symbole hineinarbeiten — sonst aber bei jedmaliger Benutzung mühsam die einzelnen Zeichen nachschlagen, was ihm die Freude am Buch nicht unbedingt erhöhen mag! Diesen Nachteil wird der Bearbeiterstab des Werkes wohl vorausgesehen haben, um dennoch von zwei Übeln das kleinere in Kauf zu nehmen.

Sieht man von dieser technischen Komplikation ab, so muß man mit ehrlicher Bewunderung anerkennen, welche Leistung hier fünf Analytiker von internationalem Ruf vollbracht haben, indem sie in der kritischen Gründlichkeit und Vollständigkeit, die die besten Handbücher unserer Zeit auszeichnet, den gesamten Wissensstand über neue anorganische Reagenzien umrissen, und wie glücklich es dem Präsidenten der Kommission gelungen ist, die Beiträge der einzelnen Kommissionsmitglieder soweit einander anzugleichen, daß dies Tabellenwerk in sich weitgehend homogen erscheint.

Der Bericht der (nächstens erweiterten) Kommission soll aller 2—3 Jahre fortgesetzt werden, um jederzeit mit der Entwicklung der anorganischen Analyse Schritt zu halten. Heinrich Menzel (Dresden).

Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate. Von Prof. Dr. Richard Berg-Königsberg i. Pr. Zweite umgearbeitete und erweiterte Auflage von „Das o-Oxychinolin („Oxin")." (Band 34 der Reihe „Die chemische Analyse", herausgegeben von Prof. Dr. W. Böttger-Leipzig.) 125 Seiten, 2 Abbildungen und 9 Tabellen. (Stuttgart 1938, Ferdinand Enke.) Preis RM 11.—, geb. RM 12.40.

Durch die Verwendung komplexbildender organischer Fällungsreagenzien hat die chemische Analyse eine wertvolle Bereicherung ihrer Hilfsmittel erfahren. Diese neuen Methoden haben rasch Eingang gefunden und ihre Bedeutung und Anwendung ist von Jahr zu Jahr gewachsen. Eine wichtige Gruppe solcher komplexbildenden Reagenzien liegt in den in dem vorliegenden Buche behandelten Metallkomplexen des o-Oxychinolins, kurz „Oxin" genannt, vor, und es ist sehr zu begrüßen, daß die verschiedenen Erfahrungen mit diesem Reagens und dessen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in monographischer Form zusammengefaßt worden sind. Daß sich in so kurzer Zeit die Drucklegung der vorliegenden zweiten Auflage nötig machte, ist der beste Beweis für den Wert und die Notwendigkeit des Werkes. Diese neue Auflage ist durch mannigfache neuere Erfahrungen unter Berücksichtigung des einschlägigen Schrifttums auf den neuesten Stand ergänzt worden, die Verwendungsmöglichkeiten des o-Oxychinolins sind damit aber noch keineswegs erschöpft. Ein besonderer Wert der neuen Verfahren liegt in ihrer ausgezeichneten Verwendbarkeit beim Arbeiten mit geringen Substanzmengen, wobei einerseits die meist sehr günstigen Umrechnungsfaktoren und weiter die kristalline Beschaffenheit der Fällungen als Vorteile gegenüber den früheren Methoden zu werten sind und der eleganten und sicheren Durchführung der Bestimmung zu Hilfe kommen. Die kritischen Stellungnahmen zu den einzelnen Bestimmungsverfahren, wie die Hinweise auf ihre Fehlerbreiten erleichtern dem Suchenden die Wahl des für seinen Zweck geeigneten Verfahrens.
Max Boëtius (Dresden).

Agrikulturchemie, Teil b „Pflanzenernährung". Von Fritz Scheffer, o. Prof. f. landw. Chemie an der Universität Jena. 118 Seiten, 11 Abbildungen und 40 Tabellen. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer-Erlangen. Neue Folge, Heft 35.) Stuttgart 1938, Ferdinand Enke.) Preis RM 7.10.

Von der in 5 Teilen erscheinenden „Agrikulturchemie" ist kürzlich Teil b „Pflanzenernährung" erschienen, nachdem Teil a „Boden" bereits 1937 herauskam. Es folgen nach der Ankündigung des Verlages noch die folgenden Hefte: „Düngemittel und Düngung", „Mikrobiologie des Bodens" und „Pflanzenzucht".

Der Verf. machte sich die Aufgabe, eine neuzeitliche „Agrikulturchemie" zu schreiben, wahrlich nicht leicht. Die Schwierigkeiten ergeben sich teils aus der weiten Fassung des Begriffes Agrikulturchemie — Scheffer zählt ihr auch die Pflanzenzucht zu — teils aus der Forderung nach gedrängtester Fassung des weitschichtigen Stoffes. Gerade auf dem Gebiete der

Pflanzenernährungslehre tauchen aus der Flut experimenteller Beobachtungen relativ wenige theoretisch gesicherte Inseln auf; die gleitenden Schwimmwiesen der Hypothesen überwiegen. So ist z. B. die funktionelle Bedeutung des für die Pflanze unentbehrlichen und durch andere Kationen nicht ersetzbaren Kaliums theoretisch noch recht wenig abgeklärt. Der Autor darf selbstredend für diese Gegebenheiten nicht verantwortlich gemacht werden, sie liegen in der komplexen Natur der experimentell schwer zu bearbeitenden Sache selbst begründet.

F. Scheffer sah sich vor die Aufgabe gestellt, auf kurzem Raum das experimentell sichergestellte Material zu sichten und das theoretisch Wahrscheinliche dem Leser klar zu vermitteln. Die Gliederung des Textes scheint dem Referenten recht glücklich. Zunächst definiert der Verf. den Begriff „Wachstumsfaktor", um dann in den folgenden Kapiteln die zahlreichen klimatischen und edaphischen Wachstumsfaktoren zu erörtern. In den beiden Endkapiteln werden die Nährstoffaufnahme durch die Pflanze und die Ertragsgesetze behandelt.

Das Heft „Pflanzenernährung" sollte besonders von jenen Agrikulturchemikern studiert werden, deren Forschungsgebiete etwas abseits der Pflanzenernährungslehre stehen. Selbstredend werden aber auch die Landwirte, Förster und die reinen Biologen mit Vorteil nach der kurz gefaßten (118 Seiten) und klar geschriebenen „Pflanzenernährung" greifen.

H. Pallmann (Zürich).

Über Plasmapfropfungen. Von Prof. Dr. Ernst Küster. 80 Seiten mit 25 Abbildungen. (Jena 1939, Gustav Fischer.) Preis RM 5.—.

Entgegen der Lehre von der Notwendigkeit der Unversehrtheit der Zelle für die Lebensfähigkeit gelingt es, Protoplasmaanteile der einen Zelle mit der einer anderen zu vereinigen und sie doch eine zeitlang lebend zu erhalten. Das ist bei Zellen von Tieren, von niederen Pflanzen und (nach dem Vorgang von E. Küster) auch bei solchen von höheren Pflanzen möglich. Das Plasma kann dabei Partnern gleicher und verschiedener Artzugehörigkeit entstammen. Die Technik und die Ergebnisse solcher Pfropfungen sind hier zusammengefaßt. Für den Kolloidchemiker gibt es hier noch viele Rätsel zu lösen, z. B. wegen der Verteilung der Farbstoffe, wenn man die Zelle verschieden vital gefärbt hatte, das Ausbleiben von Niederschlagsmembranen an der Kontaktstelle ungleichartiger Protoplasten usw. Küster deutet mit Recht darauf hin, daß es keinen Zweck hätte, nach den Oberflächenspannungsverhältnissen auf den lebenden Protoplasten zu forschen, solange eine passende Deutung dafür fehlt, daß sich Wassertropfen eine zeitlang auf einer Wasseroberfläche erhalten können. Die Mithilfe von Kolloidchemikern bei solchen Pfropfungsversuchen wäre also erwünscht. Denn aus einer kurzen Bemerkung (S. 15) kann man erwarten, daß die Pathologie einmal Rücksicht zu nehmen hat auf „spontane" Pfropfung auch zwischen Zellen verschiedener Keimblätter, welche durch ein Trauma entstehen könnte. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (Eloxalverfahren). (Technische Fortschrittsberichte Bd. 42.) Von A. Jenny. VIII, 224 Seiten mit 107 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1938, Theodor Steinkopff.) Preis RM 14.—, geb. RM 15.—.

Mit der steigenden Verwendung von Leichtmetallen und besonders des Aluminiums und seiner Legierungen ist die Veredlung der Oberfläche dieser Stoffe vielfach und vielseitig bearbeitet worden. Im Vordergrund steht dabei das Bestreben, mechanisch und chemisch sehr widerstandsfähige Schutzschichten durch anodische Oxydation zu erzeugen. Es liegt in der Natur der Sache, daß sowohl Chemiker, Physiker, Elektrotechniker wie auch Metallfachleute an diesem Problem arbeiteten und die Literatur weit verstreut ist. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß ein namhafter Fachmann auf diesem Gebiete sich der Mühe unterzogen hat, eine Monographie zu schreiben, besonders da ihm eine große technische Erfahrung zur Verfügung stand. Allerdings ist in dem vorliegenden 42. Band der technischen Fortschritte hauptsächlich die Eloxierung behandelt, während die Ventilschichten nur gelegentlich (s. S. 144) und gewollt keine eingehendere Behandlung erfahren.

Durch einige allgemein verständlich gehaltene theoretische Kapitel, denen eine Einleitung vorausgeht, die gewissermaßen die Problemstellung entwickelt, werden die Vorgänge bei der Lösung der Metalle, ihr Verhalten in verschiedenen Flüssigkeiten, wie Ausbildung der Doppelschicht, das Zustandekommen des elektrolytischen Potentials, seine Messung, die Bildung von Lokalelementen, die Überspannungerscheinungen (Polarisation) usw. klar entwickelt, um auch dem Nichtspezialisten das Lesen des Büchleins zu erleichtern. Anschließend werden das Verhalten der Metalle gegen Gase und die verschiedenen Möglichkeiten für das Zustandekommen der Passivität, die anodischen Vorgänge an Metallelektroden, die Zersetzungsspannung und der Reststrom, sowie das chemische Verhalten des Aluminiums und seiner Legierungen gegen Säuren, Basen und die verschiedensten Salze unter dem Gesichtspunkt der Korrosionsförderung bzw. -hemmung erörtert. Einen breiten Raum nehmen die beiden wichtigen Kapitel über das elektrolytische Verhalten des Aluminiums und anderer Ventilmetalle und die anodische Oxydation des Aluminiums ein, die den allgemeinen Teil beschließen und unter Weglassung alles Unwichtigen und unter Betonung des Experimentellen einen ausgezeichneten Einblick in die Deckschichtenerzeugung, ihre Untersuchung und Eigenschaften vermitteln und klare Definitionen der einzelnen bei der Formierung eine Rolle spielenden Vorgänge (Mindestspannung, Funkenspannung, Maximalspannung, Durchschlagsspannung usw.) bringen.

In einem zweiten speziellen Teil werden dann die Eigenschaften, Härte, Verschleißfestigkeit, Haftfestigkeit, Temperaturbeständigkeit des Gefügezustandes, Porosität usw. der Oxydschichten im einzelnen erörtert. Überall vermitteln Kurven und Tabellen die experimentellen Ergebnisse und gestalten die Darstellung dieses komplizierten Gebietes lebendig und eindrucksvoll. Näher beschrieben sind die Vorgänge im chromsauren, schwefelsauren und oxalsauren Bad, die Auswirkung von Verunreinigungen der Bäder, von Materialbeschaffenheit und von Form der Gegenstände auf die Deckschichten und schließlich die technische Durchführung der verschiedenen Verfahren zur Erzeugung von Deckschichten.

Das Buch verrät überall den mit der Materie in jeder Hinsicht vertrauten Kenner, der mit kluger Auswahl und doch aus dem Vollen gab.

Wenn auch die ausgezeichnete Darstellung ein Lesen der Originalliteratur weitgehend erübrigt, so wäre doch eine Zusammenstellung dieser Literatur am Schluß des Büchleins zu begrüßen gewesen. Theore-

tiker wie Praktiker werden aber immer wieder gern zu diesem Buch greifen, das sich selbst am besten empfiehlt. A. Simon (Dresden).

Kautschuk-Fibel. Einführung in die Chemie und Technologie der natürlichen und synthetischen Kautschukarten. Von Dr. Stefan Reiner-Berlin. Mit 25 Abbildungen und 2 Tabellen. (Berlin 1939, Union Deutsche Verlagsgesellschaft Roth & Co.) Preis RM 3.50.

Die Absicht des Verfassers, eine Einführung in das Gebiet der Gewinnung und Verarbeitung des Naturkautschuks und des synthetischen Buna-Kautschuks für Nichtfachleute zu schreiben, war zweifellos gut gemeint, aber die Ausführung dieses Vorhabens nach Ansicht des Referenten überflüssig, da eine Anzahl recht guter, kleinerer Fachschriften sowohl über Kautschuk als auch über die Chemie und Technologie der neueren synthetischen Kunststoffe einschließlich Buna, vorhanden ist.

Wenn man aber schon einen derartigen Versuch unternimmt, dann muß auch das dem Nichtfachmann gebotene hieb- und stichfest sein, um nicht beim Laien oft ganz falsche Vorstellungen aufkommen zu lassen.

Das Büchlein wimmelt leider von solchen größeren und kleineren Unrichtigkeiten und Unklarheiten, auf die im einzelnen einzugehen unmöglich ist. Noch bedauerlicher sind aber die zahlreichen stilistischen Fehler, Holprigkeiten und unnötigen Wiederholungen, wodurch man stellenweise den Eindruck einer schlechten Übersetzung aus einer fremden Sprache gewinnt. Gerade aus spracherzieherischen Gründen muß aber eine „Fibel" auch in dieser Hinsicht einwandfrei bzw. vorbildlich sein.

Am brauchbarsten erscheint dem Referenten noch der Abschnitt über Formgebung, in welchem aber das heute wichtigste Erzeugnis der Gummi-Industrie, die Fahrzeugbereifung recht stiefmütterlich behandelt ist, während wesentlich nebensächlicheren Angelegenheiten meist viel mehr Raum gewidmet ist.

Der Abschnitt IX, der mit „Einige technologische Prüfverfahren und Berechnungen" überschrieben ist, aber fast nur die Ermittlung bzw. Berechnung des spezifischen Gewichtes einer Gummi-Mischung behandelt, erscheint vollkommen überflüssig. Spezifisches Gewicht des Rohkautschuks ist nicht 1, sondern 0,930!

Die am Schlusse abgedruckte Vulkanisationstabelle enthält die zu den entsprechenden Temperaturen gehörigen physikalischen Dampfdrücke, die um 1 atm. höher liegen, als die allgemein in der Gummitechnik und auch sonst gebräuchlichen Überdruckatmosphären (atü), worüber gerade der Anfänger immer stolpert.

Es ist bedauerlich, daß gute Absicht und erreichtes Ziel hier soweit auseinanderliegen!

Kirchhof (Schwetzingen).

Patent-Teil.

Gesinterte hochschmelzende Hartstoffe.

Von Doz. Dipl.-Ing. Dr. techn. Willibald Machu (Wien).

(Schluß)*)

(Eingegangen am 18. Juli 1939)

Britische Patentschriften.

Im Brit. P. 245437 (1926) der British Thomson Houston Co. Ltd. wird eine Mischung von harten und weichen Metallen dadurch hergestellt, daß man aus Wolframteilchen einen Gegenstand formt, worauf dieser in Gegenwart von leichter schmelzenden Metallen, wie z. B. Cu, auf eine Temperatur von 1200 bis 1300° C erhitzt wird, so daß der Wolframkörper durch Einsaigern mit dem leicht schmelzbaren Metall imprägniert wird.

Gemäß dem Brit. P. 251929 (1926) der General Electric Co. Ltd. sind Legierungen mit Wolframmonokarbid bekanntgeworden, die während ihrer Karburierung so erhitzt wurden, daß die kleinen Teilchen nur schwach aneinander haften. 10—20 Proz. des Gemisches der Legierung bestehen aus einem Hilfsmetall von niedrigerem Schmelzpunkt wie Fe, Co oder Ni.

Nach einem Vorschlage der British Thomson-Houston Co. Ltd. im Brit. P. 279490 (1928) werden Hartlegierungen von Fe mit W und (oder) Mo dadurch hergestellt, daß man die Metalle in inniger Berührung auf eine solche Temperatur erhitzt, bei welcher eine feste Lösung des W und (oder) Mo in Fe stattfindet. Dann wird rasch gekühlt und schließlich auf einer mittleren Temperatur getempert.

Das Brit. P. 288521 (USAP. 1843768, 1929) der British Thomson-Houston Co. Ltd. betrifft die Herstellung einer Hartmetallegierung. Diese wird in der Weise hergestellt, daß Wolframkarbid und Co in dem gewünschten Mischungsverhältnis in eine Form eingebracht werden und ein dauernder Druck in der Größenordnung von 1000 Pfund pro Quadratzoll auf die Mischung einwirken gelassen wird. Eine Mischung mit etwa 87 Proz. Wolframkarbid mit 6 Proz. C und 13 Proz. Co wird in der Form auf eine Temperatur von 1400—1425° C erhitzt.

Nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinderin im Brit. P. 289477 (1929) werden die drei Elemente W, C und Co in gepulverter Form unter einem Druck von ungefähr 1000 Pfund pro Quadratzoll in einer Preßform einige Minuten auf Sintertemperatur erhitzt. Die Mischung enthält 5—25 Proz. Co und ungefähr 6 Proz. des Wolframgehaltes an C.

Gemäß dem Brit. P. 292997 (1929) der General Electric Co Ltd. wird das Rohmaterial, das vorerst gepreßt wurde, zu einem porösen Körper gesintert, dieser Körper dann bei sehr hohem Druck zwischen Backen, die keine seitliche Expansion zulassen, auf eine Temperatur erhitzt, bei der eine Sinterung bloß zu einem Ausmaß erreicht wird, deren Dichte 85 Proz. derjenigen im geschmolzenen Zustand entspricht. Der Gegenstand enthält zumindestens 50 Proz. Wolframkarbid.

In dem Brit. P. 294086 (1928) von O. Diner ist ein Verfahren zur Herstellung von Werkzeugen mit Wolfram, das mehr als 3 Proz. gebundenen Kohlenstoff enthält, beschrieben, welches darin besteht, daß das gepulverte kohlenstoffhaltige Wolfram auf eine

*) 1. Teil Kolloid-K. **88**, 373 (1939).

Temperatur bis zu 2000° C erhitzt und gleichzeitig bei einem solch hohen Druck verformt wird (bis zu 150 bis 200 kg pro cm^2), daß die Trennung des gebundenen Kohlenstoffs verhindert wird. Zur Erleichterung des Pressens und Erhöhung der Härte können noch Si und B in einer Menge bis zu $1^1/_2$ Proz. zugegeben werden.

Nach einem Vorschlage von R. Walter im Brit. P. 300972 (USAP. 1803882, 1930) ist ein Verfahren zur Erhöhung der Dichte von gesinterten metallischen Massen beschrieben, das darin besteht, daß man diese gesinterten Massen ein oder mehrerer Metalle oder Legierungen mit niedrigerem Schmelzpunkt in verflüssigtem Zustande absorbieren läßt.

Gemäß dem Verfahren des Brit. P. 303751 (1930) der British Thomson-Houston Co. Ltd. werden Metalle für Schneidwerkzeuge aus einer Mischung von mehreren gepulverten Materialien in der Weise hergestellt, daß zu der Mischung ein organisches Bindemittel zugesetzt, diese gepreßt und auf eine solch hohe Temperatur erhitzt wird, daß das Bindemittel verflüchtigt wird. Hierauf wird die Masse bis zur Sinterungstemperatur der Mischung erhitzt und dann geschmiedet. Die Masse enthält 5—25 Proz. Co, ungefähr 2 Proz. Alkydharz, Azeton zur Formung einer breiigen Masse, 3—10 Proz. C, Rest W.

In der Brit. P. 310885 (1930) der Friedrich Krupp A. G. ist ein Verfahren zur Herstellung einer Legierung aus einem Karbid von W oder Mo mit einem niedrig schmelzenden Metall oder Metalloid beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Legierung, bestehend aus W oder Mo und bis zu 20 Proz. eines niedriger schmelzenden Metalles oder Metalloides wie Ni, Cr, Co, Fe oder Si in einem Graphitwiderstandsofen geschmolzen wird. Die Legierung wird nach dem Erkalten pulverisiert und bei 2200—2400° gesintert.

Die Brit. P. 316103 (1930) der Bayrischen Metallwerke A. G. betrifft ein Verfahren zur Herstellung Kohlenwasserstoff enthaltender Metalle und Metallegierungen und besteht darin, daß Metalle, Metalloxyde oder Metallegierungen, insbesondere der W-, Cr-, V- oder Ti-Gruppe in gepulverter Form in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 1400—1600° erhitzt werden, um die Kohlenwasserstoffe mit den Metallen oder Metallegierungen zu verbinden. Diese Reaktion kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausgeführt werden.

Gemäß dem Vorschlage von R. Walter im Brit. P. 316702 (1929) sollen Hartmetallegierungen ein oder mehrere Metall-Karbonitride oder Metalloid-Karbonitride wie z. B. $Cr_2 \cdot CrN$ und $2\,WC \cdot {}^1/_8\,W_3N_2$ enthalten.

Im Brit. P. 319698 der British Thomson-Houston Co. Ltd. (1930) wird vorgeschlagen, zur Herstellung eines Karbides eines Metalles der Wolframgruppe das Metall und den Kohlenstoff, jedes in gepulverter Form und in bestimmten Verhältnissen, in einen porösen Kohlebehälter, der mit einem Pfropfen geschlossen ist, in einer Atmosphäre von Wasserstoff so lange und so hoch zu erhitzen, daß der Kohlenstoff und das Metall sich miteinander verbinden. Die Geschwindigkeit der Diffusion durch den Kohlenbehälter ist so groß, daß sich der Wasserstoff, der in den Behälter eindringt, mit der Kohle nicht verbinden kann. Die Mischung besteht aus 94 Proz. W und 6 Proz. Kohle, die Erhitzungstemperatur beträgt 1500°.

Das Brit. P. 331121 (1930) von G. Brewer betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Werkzeugen aus Legierungen großer Härte und ist dadurch gekennzeichnet, daß die gewünschte feine Struktur einer Mischung von Metallen mit hohem Schmelzpunkt, wie z. B. W, Mo, Cr, Ur, Ti, V, einzeln oder gemischt mit C, B oder Si und eventuell Fe, Co oder Ni durch Schmelzen solcher Mischungen, Kühlen, feines Pulverisieren, Pressen zu Formen und Sintern erhalten wird. Der Sinterungsvorgang wird so geleitet, daß die Temperatur unterhalb jener Grenze bleibt, bei der die feine Struktur, die in der ersten Stufe des Prozesses erhalten wurde, zerstört wird.

Gemäß dem Brit. P. 345167 (1931) der Firth-Sterling Steel Company werden Werkzeuge hergestellt, die fein verteilte Teilchen von schneidend wirkenden Stoffen wie Wolframkarbid, Bindemittel wie Co enthalten, wobei das Bindemittel mit einem anderen Metall wie Kupfer oder Cr in einer Menge von 0,2—20 Proz. des Bindemittels bedeckt ist.

Nach einem Vorschlage von A. E. White im Brit. P. 346473 (1931) sollen zwecks Herstellung eines Materials für Schneidwerkzeuge fein verteilte, schneidend wirkende Stoffe wie Wolframkarbid mit einem Metall von niedrigerem Schmelzpunkt als das Schneidmetall auf galvanischem Weg überzogen werden. Dann wird das Gemisch zusammengepreßt und bei einer solchen Temperatur gesintert, daß nur das Überzugsmetall (Co), nicht aber das Schneidmaterial schmilzt. Die Ausgangsmischung besteht bis zu 50 Proz., vorteilhaft aus $3^1/_2$ bis 13 Proz. aus Co, Rest Wolframkarbid.

Im Brit. P. 346632 (1931) der British Thomson-Houston Co. Ltd. ist ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallegierungen beschrieben, das darin besteht, daß eine trockene Mischung von Kohlenstoff und Wolframoxyd in eine wässerige Lösung von Co-Azetat eingebracht wird. Diese Mischung wird an der Luft zur Zersetzung des Co-Azetats erhitzt, in einer reduzierenden Atmosphäre geglüht, gepreßt und gesintert.

Nach einer weiteren Erfindung derselben Anmelderin im Brit. P. 351189 (1931) werden Schneidwerkzeuge aus gesinterten Hartmetallegierungen dadurch hergestellt, daß ein Paar von verhältnismäßig weiten äußeren Metallträgern und eine verhältnismäßig dünne Zwischenschicht eines Schneidmaterials, bestehend aus einer gesinterten Hartmetallegierung, zusammengeschweißt werden. Das Hartmetall hat die Form einer dünnen Scheibe.

Gemäß dem Brit. P. 354028 (1931) derselben Erfinderin erhält man eine gesinterte Hartmetallegierung durch Sintern von gepulvertem Wolframkarbid und gepulvertem Uran als Bindemittel. Die Mischung enthält 82 Proz. W, 5 Proz. C und 13 Proz. U.

In dem Brit. P. 355041 (1931) derselben Firma ist die Verwendung von Mn als Bindemittel für Wolframkarbid vorgeschlagen. Die Mischung besteht aus ungefähr 91 Proz. Wolframkarbid und 9 Proz. Mn. Sie wird durch Pressen in einen Stab übergeführt und durch Erhitzen auf Sintertemperatur von 1300° C unter gleichzeitiger Einwirkung von Hitze und Druck in einer Form verfestigt.

Die Hartmetallegierung der Vereinigten Stahlwerke A. G. nach dem Brit. P. 355782 (1931) besteht aus Co und Cr unter Zusätzen von 10—40 Proz. W und 2—5 Proz. C, wobei ein Teil des W durch Mo und das Co teilweise durch Ni ersetzt sein kann. Erfindungsgemäß besteht 10—60 Proz. des ganzen C-Gehaltes aus Karbid.

Das Brit. P. 359427 (1931) der British Thomson-Houston Co. Ltd. betrifft die Herstellung einer innigen Mischung von W und Thoroxyd zur Verhinderung des Kornwachstums, Überführung des W in der Mischung in das Karbid, Zusatz von Co, Pressen und Sintern. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß Wolframoxyd und Thoriumnitrat in den erforderlichen Mengen mit Wasser angerührt werden. Die Mischung wird dann getrocknet, in der Hitze reduziert, dann karbonisiert, Co zugesetzt, gepreßt und gesintert.

Hartmetallegierungen können nach dem Brit. P. 360709 (USAP. 1794229, 1931) der British Thomson Houston Co. Ltd. in ihrer Härte und Dichte verbessert werden, wenn die gesinterte Masse nach dem Erkalten in einer Form von allen Seiten begrenzt, gleichzeitig einem Druck und der zuerst angewendeten Sinterungstemperatur ausgesetzt wird. Die Hartmetallegierung besteht aus 3—20 Proz. gepulvertem Co mit 97—80 Proz. gepulvertem Wolframkarbid, der Druck in der Preßform beträgt 1000 lbs. pro Quadratzoll, die Erhitzungstemperatur 1375° C.

Die Werkzeuglegierung nach dem Brit. P. 361363 (1931) von P. Schwarzkopf und dem Metallwerk Plansee G. m. b. H. besteht aus wenigstens zwei Karbiden von W, Mo, B, Si, Ti, Zr und V, die zur Gänze in der Form der Mischkristalle durch Erhitzen auf eine hinreichend hohe Temperatur vorliegen und 3—20 Proz. von Co, Ni oder Cr. Vorteilhaft besteht der Mischkristall aus dem System $Mo_2C \cdot WC$.

Die Brit. P. 364718 (1932) der British Thomson-Houston Co. Ltd. hat ein Verfahren zur Herstellung von harten, zähen Metallkompositionen mit einer sehr feinen Kornstruktur zum Gegenstande. Die Mischung besteht aus gepulverten Materialien, und zwar vornehmlich aus einem Karbid eines Elementes der 6. Gruppe des periodischen Systems mit einem nennenswerten Gehalt eines Metalles der Eisengruppe. Die Gegenstände werden durch Pressen und Sintern der gepulverten Materialien zu einer harten und festen Masse, Pulverisieren zu extremer Feinheit sowie Pressen und Sintern des pulverisierten Materials hergestellt. Die Mischung besteht vornehmlich aus Wolframkarbid und Co als Hilfsmetall.

Den Gegenstand des Brit. P. 369854 (1932) der Firma Tool Metal Manufacturing Co. Ltd. bildet eine gesinterte Hartmetallegierung, bei welcher die Karbidkomponente der Legierung aus einer Mischung von Vanadinkarbid mit Niob- oder Tantalkarbid oder beidem besteht.

Gemäß dem Brit. P. 370566 (1932) von W. Müller enthält eine Hartmetallegierung für Werkzeuge 38—98 Proz. W, 0—57 Proz. Fe, 2—9,5 Proz. Be und 0—3 Proz. C, wobei der Gehalt des Be wenigstens 5 Proz. ist, wenn weniger wie 82 Proz. W vorhanden ist und der Gehalt an Fe wenigstens 5 Proz. beträgt, wenn der C-Gehalt 2 Proz. übersteigt. W kann ganz oder teilweise durch Mo und Cr, Fe durch Ni, Co, Mn oder Ti ersetzt sein. Der Kohlenstoff ist mit dem W, Mo und Cr in Form der Karbide gebunden.

Im Brit. P. 373708 der Fansteel Products Co. (1932) ist eine Hartmetallegierung beschrieben, die Tantalkarbid mit 5—6,2 Proz. C und 10 Proz. Ni enthält.

Das Verfahren zur Herstellung von Metallegierungen für Werkzeuge u. dgl. besteht nach dem Brit. P. 373711 (1932) von W. L. A. Hasselbach darin, daß Metallkarbide von W, Mo, U mit Ni, Fe, Co, Cr oder Mn auf elektrolytischem Wege legiert werden.

Die Hartmetallegierung nach dem Brit. P. 376266 (1932) der Fansteel Products Co. besteht aus den Karbiden von W und Ta sowie Fe, Ni oder Co in Mengen von 5—9 Proz.

Die Hartmetallegierung für Werkzeuge u. dgl. nach dem Brit. P. 376836 (1932) der Friedrich Krupp A. G. enthält als hauptsächlichsten Bestandteil reines Bor und Hilfsmetalle mit einem Schmelzpunkt über 1000°, z. B. 15 Proz. Zr. Das Pulvergemisch wird im Vakuum bei 1350° erhitzt, bis keine Gase mehr abgegeben werden, dann zu den gewünschten Formen gepreßt und bei 1800° im Vakuum gesintert.

In der Brit. P. 379681 (1932) der Fansteel Products Co. sind Legierungen beschrieben, die zum überwiegenden Teile aus Tantalborid und einem Hilfsmetall der Eisengruppe, wie z. B. 3—15 Proz. Ni, bestehen. Aus der Legierung werden alle Spuren von schädlichen Gasen, insbesondere Sauerstoff, durch Erhitzen der Bestandteile der Legierung im Vakuum auf 1300—1400° entfernt.

Von E. A. A. Grönwald wurde im Brit. P. 380941 (1932) ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallegierungen vorgeschlagen, das darin besteht, daß pulverisiertes WC und (oder) W_2C, das durch Karburieren von W-Pulver mit oder ohne Zugabe von metallischem W-Pulver erhalten wurde, mit wenigstens einem Viertel seines Gewichtes einer metallischen Legierung vermischt, nach dem Schmelzen, Erkalten und Pulvern neuerlich gesintert wird. Die Mischung enthält 50—85 Proz. W und eines oder mehrere der Metalle Co, Ni, Fe, Cr, Ti, Mo.

Gemäß dem Brit. P. 385629 (1933) der British Thomson-Houston Co. wird das in der Brit. P. 213524 und 251929 beschriebene gleichzeitige Pressen und Erhitzen auf Sintertemperatur einer Mischung zur Herstellung von gepulverten Hartmetallkörpern in der Weise ausgeführt, daß man in einem geschlossenen Raum in einer kalten Form aus elektrisch isolierendem Material im Vakuum oder in verdünnter Atmosphäre eines inerten Gases wie Wasserstoff die gleichzeitige Pressung und Sinterung vornimmt. Dadurch soll eine Masse von größerer Dichte in kürzerer Zeit erhalten werden. Die Wärmezufuhr erfolgt auf elektrischem Wege.

Nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinderin im Brit. P. 386359 (USAP. 1991233, 1933) wird das Verfahren der vorstehend beschriebenen Brit. P. 385629 zur Herstellung von dünnen Karbidscheiben angewendet. Die Arbeitsweise besteht darin, daß eine dünne Schicht der Mischung der pulverförmigen Materialien, aus welcher die Scheibe der verbundenen Karbide hergestellt werden soll, in einer elektrisch nicht leitenden Form und zwischen zwei Scheiben aus kohlenstoffhaltigen Materialien momentan auf Sintertemperatur erhitzt und gleichzeitig ein Druck ausgeübt wird.

Das Brit. P. 387427 (1933) der British Thomson Houston Co. Ltd. betrifft die Herstellung einer Hartmetallegierung, wobei vorerst eine poröse Masse aus dem Hartmetallkarbid und weichem Hilfsmetall wie Ag mit einem Klebemittel hergestellt, diese Mischung durch Pressen in die gewünschte Form übergeführt und dann durch teilweises Sintern der geformten Masse das Bindemittel ausgebrannt wird. Das Bindemittel besteht aus einer Mehl- oder Stärkepasta.

Gemäß dem Vorschlage der British Thomson-Houston Co. Ltd. im Brit. P. 388090 (1933) werden

harte und zähe Metallkompositionen in der Weise erzeugt, daß man C mit Ta innig mischt und diese Mischung in einem geschlossenen Graphitrohr längere Zeit bei erhöhter Temperatur in einem Wasserstoffofen erhitzt, das erhaltene Karbidpulver fein vermahlt und mit einem Bindematerial wie Ni vermischt. Die Mischung wird in die gewünschte Form gepreßt und in einem geschlossenen Graphittiegel in einem Wasserstoffofen gesintert.

Den Gegenstand des Brit. P. 389564 (1935) derselben Firma betrifft eine harte zähe Metallkomposition, die aus einem Karbid eines Metalles der 6. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Wolframkarbid und Tantalkarbid sowie einem Metall der Eisengruppe wie Fe, Co oder Ni besteht.

Nach einem weiteren Vorschlage derselben Firma enthält die Hartmetallegierung Tantalkarbidteilchen, die durch eine Mischung von 90 Teilen Co und 10 Teilen Al zusammengekittet sind (Brit. P. 390236, 1933).

Nach der weiteren Ausgestaltung dieses Verfahrens im Brit. P. 390554 (1933) derselben Firma besteht die Hartmetallegierung aus Tantalkarbid und Metallen der Eisengruppe wie Fe, Ni oder Co und W, Mo oder Cr. Das Bindemetall besteht z. B. aus einer eutektischen Legierung von Fe-Mo.

Das Verfahren des Brit. P. 391933 (1933) der British Thomson-Houston Co. betrifft eine gesinterte Metallkomposition, die aus Niobkarbid und einem Bindematerial von niedrigerem Schmelzpunkt als das Karbid besteht. Das Bindematerial besteht aus einem Metall der Eisengruppe und ist in der Mischung in einer Menge von 3—25 Proz. vorhanden.

Nach dem Brit. P. 391984 (1934) der Tool Metal Manufacturing Co. Ltd. besteht eine gesinterte Hartmetallegierung aus karburiertem Wolfram mit 3—7 Proz. C, einem Metall von niedrigerem Schmelzpunkt als W, wie z. B. Fe, Co oder Ni in einer Menge bis zu 25 Proz. und aus Titankarbid in einer Menge bis zu 50 Proz.

Gemäß einem weiteren Vorschlage derselben Firma im Brit. P. 392038 (1934) enthält die gesinterte Hartmetallegierung mehr als 50 Proz. eines oder mehrerer Boride, oder eines oder mehrerer Silizide oder eine Borid-Silizid-Mischung sowie außerdem ein hochschmelzendes Karbid in einer Menge von mehr wie 0,5 Proz. und wenigstens ein Metall von niedrigerem Schmelzpunkt in einer Menge von 0,5—25 Proz. der Gesamtlegierung. Beispiele: 62 Proz. Wolframborid, 33 Proz. Wolframkarbid, 5 Proz. Co; 55 Proz. Titansilizid, 33 Proz. Wolframkarbid, 12 Proz. Ni; 43 Proz. Tantalborid, 18 Proz. Chromsilizid, 32 Proz. Tantalkarbid, 7 Proz. Co.

Im Brit. P. 394193 (1933) der British Thomson-Houston Co. Ltd. ist ein Verfahren zum Reparieren oder Ausbessern von gebrochenen Hartmetallgegenständen beschrieben, das darin besteht, daß die Gegenstände in eine Form eingelegt werden, die genau dieselben Abmessungen und die gleiche Form wie der ursprüngliche Gegenstand hat. Hierauf gibt man in die Form Stücke des Materials oder eine gepulverte Mischung derselben Zusammensetzung wie der Gegenstand und unterwirft den Inhalt der Form, während er einer Temperatur von 1000° ausgesetzt ist, einem starken Preßdruck.

Die im Brit. P. 395064 (1933) derselben Firma beschriebene harte zähe gesinterte Mischung besteht aus Tantalkarbid im Überschuß und einem metallischen Bindematerial, das hauptsächlich aus einer Legierung von 17 Proz. C und 30 Proz. W besteht.

Den Gegenstand des Brit. P. 395134 (1933) der Tool Metal Manufacturing Co. Ltd. bildet eine gesinterte Hartmetallegierung, bestehend aus karburiertem W mit 3—7 Proz. C, einem Metall mit niedrigerem Schmelzpunkt als das Wolframkarbid in einer Menge bis zu 25 Proz. und einer Mischung von Harttitanverbindungen, wie z. B. einer Mischung von Titankarbid und Titannitrid oder einer harten einfachen Titanverbindung, ausgenommen von Titankarbid, wobei diese Titanverbindung oder Mischung von Titanverbindungen in einer Menge bis zu 50 Proz. der Gesamtlegierung vorhanden ist. Beispiel: 85 Proz. W-Karbid, 5 Proz. Co, 7 Proz. Titankarbid, 3 Proz. Titannitrid.

Im Brit. P. 395719 (1933) von W. W. Briggs ist ein Verfahren zur Herstellung von geformten Körpern aus Hartmetallen wie Werkzeugen oder Werkzeugteilen beschrieben. Man mischt ein oder mehrere Karbide eines oder mehrerer Metalle der 4. Gruppe einschließlich Si und (oder) der 6. Gruppe des periodischen Systems mit einem oder mehreren Hilfsmetallen der 6. und (oder) 8. Gruppe des periodischen Systems. Die Mischung wird in eine Form gebracht, 1—15 Minuten über 1100° C erhitzt, das Erhitzen unterbrochen, der Rohformling auf mechanischem Wege in die endgültige Form gebracht und dann das Erhitzen durch ein oder mehrere Stunden bei 1400—1600° bis zur vollständigen Verfestigung des Körpers forgesetzt.

Vom gleichen Erfinder wird im Brit. P. 395721 (1933) ein für Werkzeuge oder Werkzeugteile geeignetes Material vorgeschlagen, das 21—50 Proz. eines oder mehrerer Karbide eines oder mehrerer Elemente der 6. Gruppe des periodischen Systems, eines oder mehrerer Hilfsmetalle der 6. und (oder) 8. Gruppe des periodischen Systems bis zu 22 Proz. und ein oder mehrere Karbide der Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems als Rest enthält. Das Material enthält 31—74 Proz. Titankarbid oder Zirkonkarbid als wesentlichen Bestandteil.

Nach einem weiteren Vorschlage desselben Erfinders im Brit. P. 395735 (1933) erhält man geformte Körper aus Hartmetallen wie Werkzeuge u. dgl. durch Mischen eines oder mehrerer Karbide von einem oder mehreren Metallen der 4. Gruppe einschließlich des Si und (oder) der 6. Gruppe des periodischen Systems mit einem oder mehreren Metallen der Eisengruppe allein oder zusammen mit Metallen der 6. Gruppe, Zusatz von Glyzerin oder Glykol, Vorformen der Mischung, Erhitzen auf 100—200°, Fertigformen und schließlich Erhitzen bei einer Temperatur von 1400° bis 1600°.

In der Brit. P. 396129 (1933) der British Thomson-Houston Co. Ltd. ist eine Hartmetallmischung beschrieben, bestehend aus 5—40 Proz. Niobkarbid, Tantalkarbid in größerer Menge als das Niobkarbid (82—47 Proz.) sowie einem metallischen Bindematerial, bestehend aus einem Metall oder Metallen der Eisengruppe und W und (oder) Mo.

Gemäß dem Vorschlage der Tool Metal Manufacturing Co. Ltd. im Brit. P. 396940 (1933) besteht eine gesinterte Hartmetallegierung für Werkzeuge u. dgl. aus Zirkonkarbid und (oder) Thoriumkarbid in einer Menge von 1—14 Proz., Rest W-Karbid und (oder) Tantalkarbid und einem oder mehreren Metallen von niedrigerem Schmelzpunkt wie Co, Ni, Fe und Mn bis zu 25 Proz. Die Karbide der Legierung bestehen mindestens teilweise aus einer heterogenen Mischung.

Die im Brit. P. 398661 (1933) derselben Firma beschriebene gesinterte Hartmetallegierung besteht zu

mindestens 55 Proz. aus einem schwer schmelzbaren Nitrid und wenigstens einem schwer schmelzbaren Borid, wobei der gesamte Nitridgehalt nicht weniger als 10 Proz. und die Summe des Borids und Silizids ebenfalls nicht weniger als 10 Proz. beträgt. Beispiel: 34 Proz. Titannitrid, 60 Proz. Titanborid, 6 Proz. Ni.

Im Brit. P. 398932 (1933) (Österr. P. 135049) derselben Firma ist eine gesinterte Hartmetallegierung beschrieben, die 30—97 Proz. des Doppelkarbides von Cr und W, $3\,Cr_3C_2 \cdot W_2C$ zusammen mit einem oder mehreren Metallen der Eisen- oder Cr-Gruppe und gegebenenfalls ein Karbid oder Karbonitrid der Eisen-, Chrom-, Vanadin- und Titangruppe enthält.

Das Verfahren zur Erzeugung einer Legierung zur Herstellung von Schneidwerkzeugen nach dem Brit. P. 402742 der Friedrich Krupp A. G. (1934) besteht im Einverleiben eines oder mehrerer Hartmetallnitride oder Kabride in eine Masse, die befähigt ist, schlaggehärtet zu werden.

Den Gegenstand des Brit. P. 405137 (1934) der Heräus Vakuum-Schmelze A. G. bilden gesinterte Hartmetallegierungen, die Hartkarbide oder Karbide eines oder mehrerer der Metalle W, Mo, Cr oder U und einem Metall mit einer Metallkomponente mit einem höheren Schmelzpunkt als die Karbide enthalten. Beispiele: 90 Proz. Cr_3C_2, 10 Proz. Mo; oder 85 Proz. MoC, 15 Proz. W.

Gemäß dem Vorschlage der N. V. Molybdaenum Co. im Brit. P. 406012 (1934) enthält die Hartmetallegierung als wesentlichen Bestandteil Aluminiumkarbid und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Karbide eines oder mehrere der Elemente W, Mo, Ti, Mn, Ta, V, Zr und Si. Der Gesamtgehalt der Karbide beträgt 75—97 Proz., der Rest besteht aus Hilfsmetall wie Cu, Co, Ni, Fe, Cr, Ca, Mo oder Al.

Nach einem weiteren Vorschlage derselben Firma im Brit. P. 406289 (1934) wird eine Mischung von Karbiden und Hilfsmetallen durch Sintern unter Druck in einer oder mehreren Stufen mit einem Werkzeugschaft verbunden.

Die Hartmetallegierung nach dem Brit. P. 406633 (1934) der Tool Metal Manufacturing Co. Ltd. enthält als Hauptbestandteil Titankarbid und 1 bis 30 Proz. eines Metalles mit einem niedrigeren Schmelzpunkt als Ti, wie z. B. 5 Proz. Co oder 25 Proz. Ni.

Im Brit. P. 406822 (1934) von A. H. Stevens ist ein Verfahren zur Herstellung von Hartkarbidformkörpern beschrieben, das darin besteht, daß man eine Mischung von Hartmetall mit freiem C herstellt, ein Hilfsmetall wie Co, Ni oder Fe zumischt und außerdem ein Metall oder ein Metalloxyd zusetzt, das befähigt ist, ein Hartkarbid zu bilden. Dann wird die Mischung durch Sintern von freiem C befreit.

Den Gegenstand des Brit. P. 407395 (1934) der Firth Sterling Steel Co. bildet eine gesinterte Hartmetallkomposition, enthaltend 55—93 Proz. Wolframkarbid, 3—30 Proz. Tantalkarbid und 2—20 Proz. eines Bindemetalles der Eisengruppe.

Das Brit. P. 412099 (1934) der Wolfram und Molybdaen A. G. betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Hartmetallen aus einer gepulverten Mischung von W-Karbid und Hilfsmetallen und besteht darin, daß dieser Mischung bis zu 25 Proz. eines Borides von Fe, Ni oder Co zugesetzt und die Masse zur Verfestigung bei hoher Temperatur gesintert wird.

Gemäß dem Vorschlage der Deutschen Edelstahlwerke A. G. nach dem Brit. P. 415697 (1934) werden Werkzeuge u. dgl. aus Hartmetallegierungen aus gepulverten, schwer schmelzbaren Metallkarbiden und Bindemitteln, denen ein schlüpfrig machendes Mittel wie ein Alkohol zugesetzt wurde, durch Pressen und Sintern hergestellt. An Stelle des Alkohols kann auch Glyzerin verwendet werden. Die Schmiermittel werden über die Pulvermischung durch Zerstäuben verteilt.

Das Brit. P. 416408 (1934) von J. H. L. de Bats betrifft ein Verfahren zum Formen von schwer schmelzbaren Legierungen, die Karbide, Silizide, Boride von W, Ta oder Mo enthalten, und besteht darin, daß die Legierungskomponenten zu einer gewünschten Teilchengröße zerkleinert, innig gemischt, verformt und auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der eben Schmelzen beginnt. Hierauf wird die Masse aus dem Ofen noch sehr heiß herausgenommen und durch Pressen oder Zentrifugieren während des Abkühlens in die gewünschte Form gebracht.

Gemäß dem Brit. P. 420544 (Franz. P. 761932, 1935) von G. Dillon werden Karbide von schwer schmelzbaren Metallen, wie z. B. von W, Mo oder Ti, mit leichter schmelzbaren Metallen oder Metallegierungen wie Co oder Co-Cr-Legierungen in der Weise miteinander vereinigt, das die leichter schmelzenden Metalle oder Metallegierungen zu den Karbiden in kolloider Form zugesetzt werden, worauf die erhaltene Mischung durch Pressen verformt und sodann gesintert wird. Das Hilfsmetall kann auch in Form einer kolloiden Lösung eines Oxyds oder Hydroxyds und darauffolgender Reduktion der Mischung des Karbides und der Oxyde bei niedriger Temperatur zugesetzt werden.

Im Brit. P. 407781 (1934) von A. H. Stevens ist eine Hartkarbidlegierung beschrieben, die 35—80 Proz. W-Karbid, 5—45 Proz. Ta-Karbid, 0,5—30 Proz. Ti-Karbid und 1—30 Proz. eines Hilfsmetalles wie Co, Fe oder Ni enthält.

Gemäß dem Vorschlage der Firma Siemens & Halske A. G. im Brit. P. 422961 (Franz. P. 758541, 1935) werden harte gesinterte Karbidkörper in der Weise hergestellt, daß eine zusammengepreßte gepulverte Mischung, bestehend aus einem vorgeformtem Hartkarbid von Bor, Ti, Si, Zr, Ce oder Th oder zwei oder mehrere dieser Karbide und eines oder mehrere der Metalle V, Nb, Ta, Mo, W in stöchiometrischen Verhältnissen, wie z. B. $Ti_2C \cdot W_2C$ erhitzt und gesintert werden.

Im Brit. P. 429828 (1935) der British Thomson-Houston Ltd. ist ein Verfahren zur Herstellung einer Hartmetallegierung für Schneidwerkzeuge beschrieben, das im Sintern einer Mischung, bestehend zumindest aus 80 Proz. eines oder mehrerer metallischer Komponenten, die an und für sich sehr hart sind, während der Rest eine Bindelegierung von zwei oder mehreren Metallen, die frei von Metalloiden sind, enthält, besteht. Die gesinterte Mischung wird bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur wie über 1000° getempert, gekühlt und noch einmal bei einer niedrigeren Temperatur zur Härtung der Bindelegierung getempert. Beispiel: 80—96 Proz. W-Karbid, 20 bis 4 Proz. W-Co-Legierung.

Von derselben Firma wird im Brit. P. 434468 (1935) ein Verfahren zur Herstellung von gefritteten oder agglomerierten Hartmetallegierungen vorgeschlagen, nach welchem zwei oder mehrere Hartbestandteile wie Karbide oder hoch schmelzende Metalle und ein oder mehrere leichter schmelzende Hilfsmetalle verwendet werden. Die Erfindung besteht

darin, daß gesondert zu jedem der harten Bestandteile ein oder mehrere Hilfsmetalle verbunden werden, die so erhaltenen Fraktionen zusammengemischt und erst diese Mischung in dem Einfluß von Druck und Hitze gefrittet wird. Beispiel: 90—95 Proz. der Mischung bestehen aus Wolframkarbid mit Co und 10—5 Proz. aus Titankarbid und Ni.

Nach dem Brit. P. 436255 (1935) der Firth Sterling Steel Co. hat eine Hartmetallegierung folgende Zusammensetzung: 15—60 Proz. V und (oder) Ti-Karbid, 25—82 Proz. Mo und (oder) W, 3—15 Proz. Al, wobei die Summe von Al und W und (oder) Mo wenigstens 50 Proz. der Mischung beträgt.

Das Brit. P. 436939 (1935) der British Thomson-Houston Ltd. betrifft eine Hartmetallkomposition, die aus 3—20 Proz eines leichter schmelzenden Hilfsmetalles wie Fe, Co oder Ni, 90—10 Proz. eines Karbides eines Metalles der 6. Gruppe wie W-Karbid und 10—90 Proz. eines Karbides eines Metalles der 5. Gruppe des periodischen Systems wie Ta-Karbid besteht.

Im Brit. P. 439379 derselben Firma (1936) sind gesinterte oder geschmolzene Legierungen von Karbiden des W und Karbiden und Nitriden oder Karbonitriden von Titan beschrieben, wobei bis zu 20 Proz. der Ti-Verbindungen an eine Legierung von W und Co, eventuell mit anderen Metallen, insbesondere Mo, Cr, V und Fe, gebunden sind.

Von der Norton Co. wird im Brit. P. 439529 (1936) ein geformter Gegenstand empfohlen, der hauptsächlich aus einem Borkarbid der Formel B_4C besteht. Das Borkarbid ist frei von Graphit und anderen Verunreinigungen oder Bindematerialien niedrigerer Härte. Die Gegenstände werden durch Formen und Erhitzen unter Druck einer körnigen oder pulverigen Masse des Borkarbides bei einer Temperatur oberhalb der Rekristallisationstemperatur, aber unterhalb des Schmelzpunktes von B_4C hergestellt.

Im Brit. P. 439975 (1936) von Ejner Schjöth ist ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallegierungen vorgeschlagen, das darin besteht, daß man eine kolloide Suspension von Mo- oder W-Karbid oder Ti-Karbid oder Siliziden, Boriden oder Nitriden von Mo, W oder Ti und eine weitere kolloide Suspension eines Hilfsmetalles mit niedrigerem Schmelzpunkt, wie z. B. Ni oder Co, hergestellt, die beiden gesonderten Suspensionen der Materialien gemeinsam emulgiert, die suspendierten Teilchen oder Aggregate ausflockt, abtrennt und die gefällte Masse sintert. Die Emulsion erfolgt in Wasser in Gegenwart von etwa 5 Proz. Ammoniumkarbonat.

Das Brit. P. 443303 (1936) von A. H. Stevens betrifft eine Ausgestaltung der im Brit. P. 407781 niedergelegten Erfindung und besteht darin, daß das harte verkittete Karbidmaterial 30—70 Proz. Ti-Karbid, 0,5—45 Proz. W-Karbid, 0,5—45 Proz. Ta-Karbid und 0,5—30 Proz. Co, Ni oder Fe besteht. Das Ti-Karbid ist in einer größeren Menge als irgendein anderer Bestandteil vorhanden. Die Summe des W-Karbids und Ta-Karbids beträgt wenigstens 25 Proz.

Den Gegenstand des Brit. P. 444724 (Franz. P. 787010, USAP. 2051972, 1936) von K. M. Tigerschiöld und K. Bonthron bildet ein Verfahren zur Herstellung einer gesinterten Hartmetallegierung, bei welchem die Verkittung der Hartkarbide durch eine anorganische Verbindung, wie z. B. dem Oxyd oder Karbonat des Hilfsmetalles, bewirkt wird, welche beim Erhitzen in einer geeigneten Atmosphäre zu Metall reduziert wird. Die Mischung besteht aus 5—25 Proz. Ti-Karbid, bis zu 30 Proz. anorganischen Verbindungen des Hilfsmetalles und als Rest vorwiegend W-Karbid, wobei dieses Karbid in der Mischung in der Form von Mischkristallen oder Doppelkarbiden vorhanden ist. Das Ti-Karbid kann ganz oder teilweise durch Karbide von Zr, Th, Si, Ta, Mo oder Nb ersetzt werden.

Im Brit. P. 447822 (1936) von G. Fodor ist ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen mit Karbiden der 6. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere W-Monokarbid vorgeschlagen worden, bei welchem das Karbid in feingemahlenem Zustand mit einem Bindemetall wie Fe, Co oder Ni in der Gegenwart eines Kohlenwasserstoffes wie Benzol oder einer ähnlichen indifferenten Flüssigkeit in einer Kugelmühle fein gemahlen wird. Aus dieser fein verteilten homogenen Masse wird die Flüssigkeit entfernt, Wasser zugegeben, die feuchte Mischung in einer Preßform verpreßt, bei Raumtemperatur trocknen gelassen, der Körper durch mechanische Nachbearbeitung in die gewünschte Form gebracht und dann auf Sinterungstemperatur erhitzt.

Die im Brit. P. 448423 (1936) von W. W. Briggs empfohlene Hartmetallegierung besteht aus 30 bis 65 Proz. Fe, 2—30 Proz. W, 3,5—6,5 Proz. C, eventuell 2—5 Proz. Ni, außerdem Cr und Mo, wobei der Gehalt von Cr, Mo und W zusammen 25—60 Proz. und das Verhältnis von Mo zu Cr zwischen 1:2 und 2:3 beträgt.

Nach dem Vorschlage von C. A. Laise im Brit. P. 449752 (1936) soll eine plastische Mischung, bestehend aus karburierten oder karburierten und borierten Legierungen eines oder mehrerer Metalle mit einem höheren Schmelzpunkt als 1500° mit einem oder mehreren Metallen mit einem Schmelzpunkt über 900° durch Verbinden mit einem plastischen Stoff, wie z. B. Gummi oder Phenolharz hergestellt werden. Das Verfahren zur Herstellung dieses Stoffes besteht darin, daß man eines oder mehrere der Metalle W, Ta, Ti, Zr, Mo, Cr, Th und Re mit einem oder mehreren der Metalle Fe, Mn, Ni, Co, Ag oder Cu legiert und diese Legierung karburiert oder karburiert und boriert. Die so erhaltene Legierung wird zu einem unfühlbaren Pulver vermahlen, mit einem organischen Bindemittel wie Gummi, Phenolharz oder einer Mischung wie Stärke, Wasser und Ammoniak zu einer plastischen Masse verformt und durch eine Hitzebehandlung verfestigt.

Den Gegenstand des Brit. P. 449753 (Franz. P. 803263, 1936) desselben Erfinders bildet ein Verfahren zur Herstellung von verschleißfesten Metallegierungen, bei welchem eine Legierung eines oder mehrerer karbidbildender Metalle wie W, Ta, Ti, Zr, Mo, Cr, Th und Re und einem oder mehreren Metallen mit einem Schmelzpunkt etwas über 1000° wie Fe, Mn, Ni, Co, Ag, Cu karburiert oder karburiert und boriert, sodann fein vermahlen und mit einem gepulverten Metall als Bindemittel vermischt, verformt und durch Sintern verfestigt wird. Beispiele: 92,5—97,5 Proz. schwerschmelzbares Metall wie W, 0,25—5,0 Proz. Fe, 5,0—13,0 Proz. C oder B, 0,25—2,5 Proz. Cr und Th, 2,0—22,0 Proz. Co und Ni als Bindemetall.

Nach einem weiteren Vorschlage desselben Erfinders im Brit. P. 449847 (Franz. P. 803263, 1936) stellt man zuerst eine Legierung aus einem oder mehreren karbidbildenden Metallen wie W, Ta, Ti, Zr, Mo, Cr, Th und Re und einem oder mehreren Metallen von niedrigerem Schmelzpunkt wie Fe, Mn, Ni, Co, Ag oder Cu her und karburiert oder karburiert und boriert diese

Legierung. Diese Legierung wird dann fein gemahlen und mit pulverförmigem Co oder Ni als Bindemetall vermischt und durch eine Wärmebehandlung bei ungefähr 1250° verfestigt.

Das Brit. P. 451095 (1936) der British Thomson-Houston Co. Ltd. betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Hartmetallkompositionen, wobei eine zusammengekittete Karbidkomposition pulverisiert und in einer C-haltigen Atmosphäre auf eine solche Temperatur erhitzt wird, daß das gebildete Karbidmetall eine schwammige Beschaffenheit annimmt, worauf nach dem Abkühlen pulverisiert wird. Die Wärmebehandlung findet bei etwa 1700° nur während 30 Sekunden statt.

Nach dem Brit. P. 452411 (1936) von V. Sauter und F. Klonnek werden verfestigte Produkte von Metallen und von Metallkarbiden, die mit kanalähnlichen Poren durchdrungen sind, dadurch hergestellt, daß man fein verteiltes Ausgangsmaterial, das zwei Klassen von Teilchen, die eine aus Körnern und die andere aus einem feinen Pulver in geringerer Menge als die Körner, einem hochfrequenten und hochgespannten Wechselstrom unterworfen werden.

Nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinder im Brit. P. 452503 (1936) unterwirft man eine Mischung von Metallpulvern oder Metallkarbiden oder deren Mischungen, die in einer Form enthalten sind, der Einwirkung eines hochfrequenten elektrischen Feldes. Die Verfestigung wird entweder in Gegenwart von inerten Gasen wie Argon, Krypton, Neon oder karburierenden oder nitrierenden Gasen bei erhöhtem Druck vorgenommen. Beispielsweise besteht die Legierung aus 80 Proz. von Metallen der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems und 20 Proz. Ag.

Gemäß dem Verfahren der Siemens & Halske A. G. im Brit. P. 461872 (1937) werden gesinterte Hartmetallegierungen durch Pressen und Sintern einer Mischung von 91—94 Proz. eines oder mehrerer der Karbide von W, Mo, Ti und Ta, 5—7 Proz. Co, 0,3—1 Proz. W, 0,5—2 Proz. Cr und 0,05—0,2 Proz. C in Pulverform hergestellt. Der Kohlenstoff kann auch der Mischung während ihrer Sinterung in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre einverleibt werden. Der gepreßte Körper wird vorerst bei einer Temperatur unter 700° vorgesintert, in die endgültige Form gebracht und schließlich hochgesintert.

Das Brit. P. 462285 (1937) von W. W. Triggs betrifft einen vorgeformten Körper aus zähem Stahl oder Eisen, der an einer Seite mit einer vollständig verbundenen Schicht einer harten, nicht verarbeitbaren Fe-Legierung versehen ist. Diese Fe-Legierung besteht aus Fe und enthält 2—4 Proz. C in gebundener Form, 0,2—2,5 Proz. B, nicht über $2^1/_2$ Proz. Si, nicht über 0,1 Proz. S und nicht über 0,3 Proz. P. Sie weist eine Brinell-Härte über 500 auf.

Gemäß dem Vorschlage der British Thomson-Houston Co. Ltd. im Brit. P. 463239 (1937) besteht die gesinterte Hartmetallegierung aus 99—95 Proz. W-Karbid und dem Rest aus einem oder mehreren von Karbiden, die in Berührung mit W-Karbid bei Temperaturen bis 2300° C nicht dissoziieren, wie z. B. einem Karbid von Ta, Mo, Nb und Ti. Die Legierung wird durch Mischen der Karbide in einer Mühle, Sieben, Pressen zu Briketts und Sintern in einer reduzierenden Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 2200° und 2300° C hergestellt.

Den Gegenstand des Brit. P. 465323 (1937) der Friedrich Krupp A. G. bildet eine gesinterte Hartmetallegierung, die aus den drei Karbiden von W, Ti, V und einem Hilfsmetall besteht, und zwar in folgenden Verhältnissen: Hilfsmetall 0,5—20 Proz., Ti-Karbid 3—30 Proz., V-Karbid 0,3—10 Proz., Rest W-Karbid.

Im Brit. P. 471571 (1937) der H. A. Wilson Co. ist eine Metallmischung beschrieben, die aus fein verteilten festen Bestandteilen, und zwar von W-Karbid mit 3—8 Proz. C und einem oder mehreren der Metalle der Platingruppe in einer Menge bis zu 20 Proz. besteht. An Stelle des W-Karbids kann auch Mo-Karbid verwendet werden.

Von F. W. Le Tall wird im Brit. P. 471862 (1937) vorgeschlagen, Hartmetallegierungen, die zum überwiegenden Teile von Karbiden und zum restlichen Teil aus Nichtmetallen bestehen, direkt aus dem Erz in der Weise herzustellen, daß das Erz, das das oder die Elemente, die in die Karbide übergeführt werden sollen, mit den Hilfsmetallen in freiem oder gebundenem Zustande vermischt und diese Mischung in Gegenwart von hinreichenden C-Mengen, die zur Karburierung der Karbidbildungen ausreichen, erhitzt wird. Die Erhitzung wird in solcher Weise vorgenommen, daß die zu karburierenden Elemente als Karbide in Freiheit gesetzt und mit den Hilfsmetallen legiert werden. Diese Legierung wird dann von dem Rückstand abgetrennt.

Nach dem Brit. P. 471966 (1937) der Vereinigten Stahlwerke A. G. besteht ein Werkzeugelement zum Schneiden, Bohren u. dgl. aus einem Werkzeugschaft und einem arbeitenden Hartmetallteil der folgenden Zusammensetzung: 50—70 Proz. W und (oder) Mo, 5—15 Proz. Cr, ein Metall der Fe-Gruppe über 20 Proz., 2—6 Proz. C.

Den Gegenstand des Brit. P. 473510 (1937) der I. G. Farbenindustrie A. G. bildet ein Verfahren zur Herstellung von Hartkarbiden, insbesondere von Ti-Karbiden, die frei von Graphit sind. Das Verfahren besteht im Erhitzen des rohen Karbides, das noch einen Überschuß von Kohle enthält, auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, wobei ein Metall, insbesondere Mn, anwesend ist, das befähigt ist, unterhalb der Schmelztemperatur des Hartkarbides ein in Säuren leicht zersetzliches Karbid zu bilden. Das so geformte Mn-Karbid wird sodann durch Behandlung der Karbidmischung mit einer Säure zersetzt.

Das Brit. P. 477181 (1938) von W. H. Hatfield betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Hartmetallegierungen, bei welchem das gesinterte Produkt in weniger als 4 Minuten in Luft oder einer Gasatmosphäre von Sinterungstemperatur (1400 bis 1700° C) auf eine Temperatur von etwa 200° abgekühlt wird. Diese Abkühlung wird durch Überführen aus dem Sinterofen in eine wassergekühlte Kammer, in der eine reduzierende oder inerte Atmosphäre herrscht, vorgenommen.

Nach dem Brit. P. 477572 (1938) der Fedam Soc. Anonyme werden harte und schwer schmelzbare Legierungen mit 80—95 Proz. wenigstens eines Karbides von Ti, Zr, Ce, Th, Cr, Mo, W und U und 0,1 bis 5 Proz. einer Bronze und bis 15 Proz. von Fe, Co oder Ni durch Erhitzen in einer nicht oxydierenden Atmosphäre auf die Schmelztemperatur eines Hilfsmetalles hergestellt, wobei sich diese Mischung in einer Preßform befindet und während der Erhitzung einem mechanischen Druck ausgesetzt ist.

Die im Brit. P. 478534 (1938) der Friedrich Krupp A. G. beschriebene Hartmetallegierung ist

eine weitere Ausgestaltung des Brit. P. 465323, die darin besteht, daß V-Karbid ganz oder teilweise durch V-Borid oder V-Nitrid oder beide ersetzt wird. Beispiel: 5,5 Proz. Co, 10,0 Proz. Ti-Karbid, 4,0 Proz. Ti-Nitrid, 1,5 Proz. V-Nitrid, Rest W-Karbid.

Französische Patentschriften.

Den Gegenstand des Franz. P. 726718 (1935) der Compagnie Française pour L'Exploitation des Procédés Thomson-Houston bildet eine Hartmetallegierung auf Grund eines Karbides eines Elementes der 6. Gruppe des periodischen Systems der Elemente, wie z. B. W, mit einem Karbid der 5. Gruppe des periodischen Systems, z. B. Tantal, und einem Bindemetall niedrigeren Schmelzpunktes, wie z. B. Co.

Im Franz. Zusatz-P. 44449 derselben Firma (1935) werden bei dieser Legierung die Mischungsverhältnisse derart gewählt, daß auf 10—90 Proz. Wolframkarbid 90—10 Proz. Ta-Karbid und 3—20 Proz. Hilfsmetall, insbesondere aus der Gruppe des Fe oder Mn, entfallen.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des Franz. P. 726718 im Franz. Zusatz-P. 47522 (1937) werden gefrittete Hartmetallegierungen in der Weise hergestellt, daß zuerst eine Schicht von reinem W-Karbid, die mit Co agglomeriert ist, sodann Karbide der Metalle der 4. oder der 5. Gruppe des periodischen Systems aufgebracht werden, wobei jedes dieser Karbide mit einem Metall der Fe-Gruppe zusammengefrittet ist. Die verschiedenen Schichten der Karbide liegen parallel zueinander. Die Arbeitsfläche selbst enthält die geringste Menge von W-Karbid.

Nach dem Franz. P. 741871 (Zusatz-P. 45987, 1936) derselben Firma werden gesinterte Legierungen, bestehend aus 5—30 Proz. Mo und 95—70 Proz. Co, die weniger wie 0,1 Proz. C enthalten, bei einer Temperatur von 1300—1400° C, nachdem sie gegebenenfalls bei 1000—1200° mechanisch behandelt wurden, erhitzt und anschließend daran 1—100 Stunden zwischen 500 und 800° weiter erhitzt.

Das Franz. Zusatz-P. 44620 (1935, Stammpatent 741871) derselben Firma betrifft eine Abänderung dieser thermischen Behandlung der Legierungen, die darin besteht, daß die Legierung, nachdem sie für eine verhältnismäßig kurze Zeit wie einige Minuten bis eine Viertelstunde auf 1000—1500° C erhitzt war, in einem geschmolzenen Bleibad oder in einer Salzschmelze bei 500—700° 15 Minuten bis 6 Stunden erhitzt wird.

Im Franz. P. 761790 (1935) der Société Industrielle & Commerciale des Assiés sind ausscheidungshärtungsfähige kohlenstoffhaltige Legierungen beschrieben, die 10—30 Proz. W, 2—12 Proz. Mo, 3—50 Proz. Co, 0,1—0,55 Proz. C, bis 10 Proz. V, Ti oder Ta, Rest Fe, enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung im Franz. Zusatz-P. 44919 ist es vorteilhaft, den Titangehalt in einer Menge vom 4fachen des C-Gehaltes, V in der 6fachen Menge des C-Gehaltes und Ta in der 6,5fachen Menge des C-Gehaltes zu verwenden. Um die Ausscheidungshärtung zu erreichen, werden die Legierungen bei einer Temperatur von 1150° bis 1350° C abgeschreckt und auf 400—700° C angelassen. Der Mo-Gehalt kann außerdem bis auf 30 Proz., der C-Gehalt bis 1 Proz. und der Gehalt von V, Ti oder Ta als C-Binder bis 15 Proz. erhöht werden. Co kann ganz oder teilweise durch Ni ersetzt werden.

Im Zusatz-P. 45390 (1935, Stammpatent 761790) derselben Firma wird empfohlen, den W-Gehalt bis auf 35 Proz. zu erhöhen und außerdem soll 3—15 Proz. Cr der Legierung zugesetzt werden.

Im Franz. P. 762044 derselben Firma sind durch Ausscheidungshärtung härtbare Legierungen beschrieben, die Fe, 10—30 Proz. W, 2—12 Proz. Mo einzeln oder gemeinsam, 25—30 Proz. Co und bis 10 Proz. Ti, V, Ta, Cu, B, Be oder Al enthalten. Da die Legierungen äußerst schwer durch Schmelzen hergestellt werden können, werden sie durch Sinterung erzeugt. Die Legierungen werden einer Wärmebehandlung unterworfen, die darin besteht, daß man sie plötzlich von 1150—1350° C abschreckt und dann auf 400—800° anläßt.

Das Franz. P. 762072 (1934) der Société Aubert & Douwal Frères betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochschmelzenden Legierungen von sehr harten Metallen oder Metalloiden wie W, Ta, Mo, Ti, Si, B usw., denen auch noch C oder ein Hilfsmetall wie Fe, Co oder Ni zugesetzt sein kann. Das Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Legierung in pulverförmiger Form einem sehr hohen Druck in der Größe von 20000—30000 Atmosphären unterwirft und sodann sintert.

Nach dem Franz. P. 765893 (1934) der Union Assié Fins werden die Hartmetallkarbide durch Einwirkung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen auf Karbonyle von Karbidbildnern in der Gasphase hergestellt. Der mit dem Karbonyl beladene Strom des Kohlenwasserstoffes wird sodann auf eine Temperatur von 1200—1400° erhitzt, wobei sich das Metallkarbid aus der Gasphase abscheidet. An Stelle der Karbonyle können auch Chloride, Fluoride oder Jodide verwendet werden. Das Metallkarbid wird sodann mit Bindemitteln vermischt und einem Sinterungsprozeß unterworfen.

Den Gegenstand des Franz. P. 773773 (1934) der Société Industrielle & Commerciale des Aciers bilden Eisenlegierungen, die der Ausscheidungshärtung fähig sind und die 10—35 Proz. W, 0,1—0,4 Proz. C und bis 10 Proz. Ti, V oder Ta enthalten. Das W kann ganz oder teilweise durch Mo ersetzt sein. Die thermische Behandlung der Legierung besteht in einer raschen Abkühlung von einer Temperatur von über 950° C und in einem Anlassen auf 400—850° C.

Im Franz. P. 773859 (1934) der Compagnie Lorraine de Charbon pour L'Electricité sind gesinterte oder geschmolzene Legierungen von W-Karbid oder Karbonitride des Ti, verbunden mit einer Hartlegierung harter Stellite ohne C, beschrieben. Das W-Karbid besteht aus einer Mischung von WC und W_2C mit 5—6,1 Proz. C. Das Ti-Karbid kann bis zu 20 Proz. Ti-Nitrid enthalten. Die C-freie Bindelegierung enthält W und Co und eventuell auch noch Mo, Cr, Fe, V oder Mn. Die Sinterung wird in zwei Stufen vorgenommen, wobei nach der Vorsinterung bei niedriger Temperatur die endgültige Form auf mechanischem Wege hergestellt wird.

Den Gegenstand des Franz. P. 780367 (1935) der Norton Co. bildet ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen, die als Hartkarbid das Borkarbid B_4C im kristallinen Zustande enthalten. Sie werden in der Weise hergestellt, daß unter Wärme und Druck eine körnige oder pulvrige Masse aus dem Borkarbid auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der wohl eine Agglomerierung der Teilchen, aber keine Verflüssigung und Rekristallisation des Borkarbids eintritt. Fremdbestandteile fehlen.

Nach einem Vorschlage der Compagnie Lorraine de Charbons pour L'Electricité im Franz. P. 785576 (1935) werden die Hilfsmetalle oder Hilfsmetallegierungen gesondert auf jedem der Hartmetall-

bestandteile fixiert, diese Fraktionen vereinigt und homogenisiert und sodann unter Druck auf Sinterungstemperatur erhitzt. Die Hilfsmetalle können auch feste Lösungen untereinander bilden.

Im Franz. P. 786055 (1935) der Fagersta Bruks Aktie-bolag ist ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Hartmetallegierungen beschrieben, die aus den Karbiden von W, den Nitriden oder Boriden von Ti, Ta oder Nb sowie einem oder mehreren leichter schmelzenden Hilfsmetallen wie Co, Ni oder Fe bestehen. Bei der Herstellung wird das Hilfsmetall der Karbidmischung in Form einer durch ein reduzierendes Gas reduzierbaren Verbindung, wie z. B. einem Oxyd oder Karbonat, zugesetzt. Aus dieser Mischung wird ohne Reduktion der Preßkörper hergestellt, dieser gesintert und dann die Hilfsmetallverbindung zu Metall reduziert. Diese Reduktion kann auch vor oder während der Sinterung vorgenommen werden.

Von M. Goldenzweig wird im Franz. P. 793020 (1936) vorgeschlagen, Gegenstände aus Hartmetallegierungen, bestehend aus den Karbiden von W, Mo, Ta u. dgl., in einer einzigen Operation herzustellen. Zu diesem Zwecke wird die Mischung der pulverförmigen Karbide und Bindemetalle in einer Kohlenform auf 1600—2000° unter vermindertem Druck erhitzt. Beim Schmelzpunkt der Bindemetalle wird ein Druck in der Größenordnung von 20—100 kg/cm² auf die Masse ausgeübt.

Nach dem Verfahren des Franz. P. 798021 (1936) von A. Kratky werden Gegenstände aus Hartkarbiden, gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen von harten Materialien wie Hartnitriden, Boriden, Diamantpulver u. dgl. und Bindemetallen durch Formen der pulverförmigen Bestandteile in einer Presse zur gewünschten Form, Erhitzen bis oberhalb des Schmelzpunktes der Bindemetalle, Pulverisieren nach dem Erkaltenlassen, neuerliches Formen unter Druck und Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre oberhalb des Schmelzpunktes der Bindemetalle hergestellt. Als Bindemittel kann auch nach der ersten Sinterung und nach dem Pulverisieren Glyzerin mitverwendet werden.

Nach einem weiteren Vorschlage desselben Erfinders im Franz. P. 800730 (1936) werden Gegenstände aus schwer schmelzbaren Elementen wie W, Ti, Mo, B, verbunden mit C oder N_2, wie folgt hergestellt: die pulverförmigen Ausgangsstoffe werden vorerst in die Form eines Stabes gebracht und sodann in einem Ofen in Schutzgasatmosphäre kurze Zeit auf die Reaktionstemperatur erhitzt. An Stelle der Verwendung eines Schutzgases kann auch im Vakuum gearbeitet werden. Bei der Herstellung von Nitriden wird das schwer schmelzbare Metall oder Metalloid in Pulverform durch Pressen zu einem porösen Stab geformt und dieser dann in einer Stickstoffatmosphäre auf ungefähr 1600° erhitzt. Um eine Berührung der Stäbe mit den Ofenwandungen u. dgl. zu vermeiden, werden sie im Ofen während ihrer Erhitzung in Pulver von indifferenten Materialien, wie z. B. Magnesiumoxyd allein oder in Mischung mit Wolframkarbid, eingebracht.

Im Franz. P. 802602 von P. Scholtés sind Legierungen von Hartmetallen beschrieben, bei welchen die Bindemetalle in möglichst geringen Mengen vorhanden sein sollen. Beispiele: 69 Teile W, 15 Teile Ti, 3 Teile Be, 3 Teile Co, 10 Teile C.

Im Franz. P. 803823 (1936) der Compagnie Française pour L'Exploitation des Procédés Thomson-Houston wird zur Erleichterung des Mahlens von Hartmetallkarbiden eine thermische, nicht entkohlende Behandlung bei höherer Temperatur wie z. B. 1600° mit nachheriger Abkühlung empfohlen.

Das Franz. P. 807700 (1937) der The H. A. Wilson Co. betrifft eine Mischung von einem oder mehreren Karbiden der Untergruppe W der 6. Gruppe des periodischen Systems und einem oder mehreren Metallen der Platingruppe, die unter Anwendung von starkem Druck und hohen Temperaturen nach inniger Mischung zu einem einheitlichen Körper verbunden werden. Beispiel: 7 Proz. Ir, 93 Proz. Wolframkarbid, Erhitzungstemperatur 1400—1900°, Druck 700—2100 kg/cm².

Im Franz. P. 811283 (1937) derselben Firma ist ein Verfahren zum Sintern von Hartmetallkörpern beschrieben, wobei das Bindemittel aus einem Produkt besteht, das bei der hohen Temperatur mit dem zu frittenden Körper nicht reagiert. Beispielsweise wird pulverförmiges W-Karbid durch einen Zusatz von etwa 5 Proz. Niobkarbid gesintert.

Das Verfahren des Franz. P. 813162 (1937) von H. Garin und G. F. Fodor betrifft die Herstellung von Gegenständen, welche Karbide der 6. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere das Monokarbid des W enthalten. Das Hartmetallkarbid wird in fein verteiltem Zustande mit einem Hilfsmetall wie Fe, Ni oder Co vermischt, die Mischung in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffes wie Benzin in einer Mahlvorrichtung zur Herstellung einer fein verteilten homogenen Mischung vermahlen, der flüssige Kohlenwasserstoff entfernt, eine geringe Menge Wasser zugesetzt und die angefeuchtete Masse in einer Presse geformt, der geformte Körper trocknen gelassen, mechanisch durch Nachbehandlung in die endgültige Form übergeführt und dann hochgesintert.

Nach dem Vorschlage der Keramed G. m. b. H. im Franz. P. 816840 (1937) sollen Gegenstände aus gemischten Karbiden in der Weise hergestellt werden, daß die Karbide der Metalle nicht mehr getrennt hergestellt und dann erst gemischt werden, sondern unmittelbar aus den betreffenden Elementen erzeugt werden. Beispielsweise werden W, V, Cr oder Ti mit C, Ti oder V und (oder) ihren Verbindungen wie Oxyden gemischt und vermahlen. Diese Mischung wird dann bei etwa 1600—1800° zur Herstellung von gemischten Karbiden erhitzt.

Amerikanische Patentschriften.

Das Verfahren der Amerikanischen Patentschrift 1110303 (1914) von H. Kreusler betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Legierung aus ungefähr 90 Teilen W und 10 Teilen Ni, welches darin besteht, daß eine innige Mischung der beiden fein verteilten Metalle stufenweise in einer Wasserstoffatmosphäre auf eine Temperatur von etwa 1510° C erhitzt wird, worauf die Erwärmung unterbrochen wird. Man kann auch eine plastische Masse aus W-Oxyd und Ni-Oxyd sowie einer kolloiden Lösung einer W-Verbindung durch Erhitzen im Wasserstoff reduzieren, die Masse formen, trocknen und dann in Gegenwart von Wasserstoff unterhalb des Schmelzpunktes des W erhitzen.

Den Gegenstand des USAP. 1167827 (1916) von H. Kaiser bildet ein Verfahren zur Herstellung von Legierungen oder festen Lösungen hohen Schmelzpunktes aus den Metallen Cr, V, Nb, Ta, Os, Ru, Zr, Th und W mit einem Zusatz eines weiteren dieser Metalle in einer geringeren Menge sowie von etwa 1 Proz. eines Metalles der Platingruppe, Formen der Mischung unter Druck und Sintern.

Im USAP. 1377982 (1921) von W. W. Kayes ist ein Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallstabes, bestehend aus W und Mo, beschrieben, wobei ein geformter Stab aus diesen Metallen nach dem Trocknen auf 1200° erhitzt und durch ihn ein langsamer trockener Wasserstoffstrom durchgeleitet wird. Sodann wird in Wasserstoff abkühlen gelassen und der Stab auf elektrischem Wege bis zum Schmelzpunkt des Mo erhitzt.

Nach dem Verfahren des USAP. 1418081 (1922) von C. A. Laise wird eine Mischung aus pulverförmigem W-Oxyd, Mo- und V-Oxyd zu den Metallen reduziert, die Masse unter Druck in einer Ni-Cr-Form auf 1100—1300° C erhitzt, der Körper aus der Form entfernt und einer solchen Hitzebehandlung unterworfen, daß er sein Volumen um ungefähr 20 Proz. vermindert. Die Zusammensetzung ist 87—97 Proz. W, 10—3 Proz. Mo und weniger als 1 Proz. V.

Von K. Schröter wird im USAP. 1549615 (1925) eine Hartmetallegierung mit W-Karbid mit etwa 3—10 Proz. C und bis zu 10 Proz. leichter schmelzendem Hilfsmetall wie Fe, Co oder Ni vorgeschlagen.

Gemäß dem USAP. 1551333 (1925) von K. Schröter und W. Jensen soll ein Werkzeug als Grundstoff aus einem Elemente der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems mit einem Schmelzpunkt über 1000° C bestehen, während die Oberfläche aus Schichten verschiedener Zusammensetzung von Metall und Metalloid zusammengesetzt ist. Es kann in der Weise hergestellt werden, daß auf den Grundkörper aus Ti, Zr, Th, Si, V, Ta, Cr, Mo, W und U oder deren Legierungen eine kohlenstoff- oder B-haltige Atmosphäre in der Hitze einwirken gelassen wird.

Den Gegenstand des USAP. 1552184 (1925) von Ph. Adams bildet ein Verfahren zur Herstellung eines Metallkörpers aus harten und weichen Metallen, wobei aus den Teilchen des hart schmelzenden Metalles (W) durch Erhitzen bis zur Sinterungstemperatur eine poröse zusammenhängende Masse hergestellt wird, worauf die Zwischenräume durch geschmolzenes Cu ausgefüllt werden.

Im USAP. 1721416 (1929) von K. Schröter ist eine gesinterte harte und zähe Metallkomposition beschrieben, die aus einem zähen Karbid wie W-Karbid und 10—20 Proz. von Co besteht.

Von J. W. Marden wurde im USAP. 1731255 (1929) ein Verfahren zur Herstellung einer W-Ta-Legierung beschrieben, wobei gepulvertes W-Metall mit 0,5—5,0 Ta-Oxyd gemischt, die Mischung zu Stäben geformt, durch Erhitzen im Vakuum gesintert und dann das Ta-Oxyd zu Metall reduziert und schließlich der Metallkörper bei 2000° fertig gesintert wird.

Im USAP. 1737255 (1929) von P. M. Mc Kenna ist eine gesinterte Hartmetallegierung aus W, weniger als 7 Proz. C und weniger als 5,5 Teilen Be beschrieben.

Nach dem USAP. 1756857 (1930) von E. G. Gilson werden Hartmetallgegenstände aus WC und bis 25 Proz. Co durch Mischen von C, W und Co und Verfestigung der Mischung durch gemeinsame Anwendung von Wärme und Druck hergestellt.

Das USAP. 1757846 (1930) von K. Schröter und H. Wolf betrifft die Herstellung von geformten Gegenständen aus Karbiden und besteht in der Herstellung eines Preßkörpers, der ungefähr die Endgestalt hat aus dem Karbid und dem festen pulverförmigen Bindemittel, Erhitzen bis zum Erweichen des Bindemittels, Erkaltenlassen, Herstellung der Endgestalt und Erhitzen auf Sinterungstemperatur.

Von R. L. Adams wird im USAP. 1775014 (1930) ein Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallkörpers vorgeschlagen, wobei eine trockene Mischung von W-Oxyd und C in eine wässerige Lösung von Co-Azetat eingebracht wird, die Mischung an der Luft zur Zersetzung des Co-Azetats erhitzt, sodann in einer reduzierenden Atmosphäre geglüht, gepreßt und gesintert wird.

Den Gegenstand des USAP. 1803189 (1931) von S. E. Hoyt bildet ein gesinterter Hartmetallkörper, der aus W, bis 20 Proz. Co und ungefähr 5 Proz. Borkarbid besteht.

Von R. R. Walter wird im USAP. 1811068 (1931) eine Hartmetallegierung vorgeschlagen, die aus wenigstens 50 Proz. von W-Karbonitrid, 5—30 Proz. eines hochschmelzenden Hilfsmetalles der Cr-Gruppe, wie z. B. W, und einem Metall der Eisengruppe als Rest besteht.

Im USAP. 1812811 (1931) von B. Strauss ist ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallwerkzeugen vorgeschlagen, bei welchem fein verteiltes W-Karbid so lange mit fein verteiltem Co in einer Kugelmühle behandelt wird, bis jedes Karbidteilchen mit einem Co-Häutchen versehen ist. Dann wird das gemahlene Material in Formen gepreßt und unterhalb der Verflüchtigungstemperatur des Co gesintert.

Die gesinterte Hartmetallegierung nach dem USAP. 1815613 (1931) von G. J. Comstock besteht aus fein verteilten W-Karbidteilchen, die in einem Mn-Stahl mit 15 Proz. Mn und ungefähr 1 Proz. C eingebettet sind.

Das Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern großer Härte nach L. R. L. Wyman gemäß dem USAP. 1822720 (1931) besteht im innigen Mischen von W und Thoriumoxyd, Überführung des W in der Mischung in das Karbid, Zusetzen von Co, Pressen und Sintern.

Der gesinterte Hartmetallkörper nach dem USAP. 1826454 (1931) von G. J. Comstock besteht aus fein verteilten Si-Karbidteilchen, die in Ni eingebettet sind. Das Ni macht höchstens 30 Proz. der Mischung aus.

Vom gleichen Erfinder stammt nach dem USAP. 1826455 (1931) der Vorschlag, fein verteilte W-Karbidteilchen in Schnelldrehstahl einzubetten, wobei dieser 13 Proz. des Werkzeuges ausmacht.

Der Schneidkörper nach dem USAP. 1826457 (1931) desselben Erfinders besteht aus fein verteiltem Glas und Zirkoniumoxyd, die in gesinterten Teilchen eines Schnelldrehstahles eingebettet sind.

Nach dem Vorschlage von F. C. Kelley im USAP. 1831567 (1931) besteht das Bindemittel für W-Karbidteilchen in einem gesinterten Metallkörper aus Mn.

Von C. A. Laise wurde im USAP. 1842103 (1932) ein hochschmelzender Metallkörper vorgeschlagen, der aus W-Karbid, das mit etwa 35 Proz. eines Metalles der Fe-Gruppe und 5 Proz. von Be imprägniert ist, besteht.

Von C. J. Smithells wurde im USAP. 1857219 (1932) vorgeschlagen, die Sinterung von W-Körpern bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von W in einer Na-Dampfatmosphäre vorzunehmen.

Den Gegenstand des USAP. 1864567 (1932) von R. R. Walter bildet eine gepulverte, gepreßte und gesinterte Mischung von W-Karbid und einem Fe- oder Cr-Nitrid.

Im USAP. 1872902 (1932) von H. L. Crowley ist eine poröse metallische Masse beschrieben, die aus

dem gepulverten Metall und einer Verbindung des gleichen Metalles und Reduktionsmitteln besteht, wobei die Metallverbindung als Bindemittel dient.

Das Verfahren des USAP. 1892653 (1932) von Ph. M. Mc Kenna betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Materialien von Werkzeugen, das darin besteht, daß eine fein verteilte Mischung von W-Karbid und Ta durch hochfrequente elektrische Ströme bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Bestandteile erhitzt und verschweißt werden. Der Ta-Gehalt beträgt 15—30 Proz.

Im USAP. 1893078 (1933) von J. W. Genuit ist eine gesinterte Hartmetallegierung beschrieben, die aus einem Karbid von W, Mo und Ta in Mengen von 90—97 Proz. W-Karbid, 0,5—5,0 Mo-Karbid und 2,0—9 Proz. Ta-Karbid besteht.

Gemäß dem Verfahren des USAP. 1895364 (1933) von St. B. Billings werden große Stücke von schmelzenden Karbiden in einer Form, zu welcher die gleichen Karbide in Pulverform zugegeben wurden, unter hohem Druck auf Sinterungstemperatur erhitzt.

Den Gegenstand des USAP. 1895926 (1933) von S. L. Hoyt bildet ein Verfahren zur Herstellung von Diamant besetzten Schneidewerkzeugen, bei welchem eine pulverförmige Mischung von W-Karbid und Co in Stabform übergeführt wird, von einem Ende des Stabes ein Teil der Mischung entfernt und durch eine Mischung von Diamantteilchen, eingebettet in das gleiche pulverförmige Material, ersetzt wird. Hierauf wird unter Druck und Hitze die Verbindung der Diamantteilchen mit dem Hartmetallstab vollzogen.

Von A. P. Roux wurde im USAP. 1905505 (1933) ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallkörpern vorgeschlagen, nach welchem eine Mehrzahl von einfachen W-Karbidkompositionen hergestellt wird, von welchen eine einen C-Gehalt von 0,5—1, die zweite von 3,5—4, eine dritte von 5,5—6 und eine vierte von 7,5—8 Proz. C aufweist. Diese verschiedenen Teile werden gemischt und in einer geschlossenen Kohlenform gesintert, aus der Sinterungsvorrichtung bei etwa 1300° C herausgenommen und unter Druck erkalten gelassen.

Das Verfahren des USAP. 1906963 (1933) von A. H. Heyroth besteht im Imprägnieren von Siliziumkarbidgegenständen mit Metallen. Das Metall wird in festem Zustande in größerer Menge als zur Imprägnierung erforderlich ist, um die geformten Siliziumkarbidgegenstände herumgegeben und auf Schmelztemperatur des Metalles erhitzt, so daß es in die Poren des Gegenstandes eindringt. Der Gegenstand dient als elektrischer Widerstand.

Im USAP. 1910532 (1933) von H. Fetkenheuer ist ein Hartmetallwerkzeug, bestehend aus ungefähr 60—85 Proz. Ti-Karbid, 10—20 Proz. Ta-Karbid und 5—20 Proz. eines Hilfsmetalles wie Co, Fe oder Ni, beschrieben.

Im USAP. 1910884 (1933) von G. J. Comstock ist ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallkörpern beschrieben, bei welchem getrennt Schichten von gepulvertem und zusammenhängendem Bindemetall und von harten schneidenden Teilchen wie W-Karbid in einer Form übereinander gelagert werden. Dann wird die Form und der Inhalt auf die Schmelztemperatur des Bindemetalles (Co) erhitzt, so daß es in die Zwischenräume der Hartkarbidteilchen eindringt und diese verbindet.

Nach dem Verfahren des USAP. 1913100 (1933) von C. W. Balke wird Ta-Karbid und ein leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoff wie Naphtha in einer Mühle mit Ni-Kugeln als Mahlelement gemahlen, wobei Ni von den Kugeln abgerieben und mit dem Ta-Karbid vermischt wird. Hierauf wird die Mischung von Ta-Karbid und Ni-Pulver auf ungefähr 1300°, also unterhalb des Schmelzpunktes von Ni, erhitzt.

Das Material für Hartmetallwerkzeuge nach dem USAP. 1913373 (1933) besteht aus harten Kristallen von Metallboriden in einer Menge von wenigstens 50 Proz. des gesamten Metallkörpers und einem Bindemittel, bestehend aus Cu und Be.

Gemäß einem Vorschlage von R. Palmer im USAP. 1918212 (1933) wird gepulvertes W-Karbid mit einem organischen stärkehaltigen Bindemittel vermischt, die Mischung unter Druck in die gewünschte Form übergeführt, worauf dann zur Austreibung des Bindemittels das Karbid teiwleise gesintert wird. Sodann wird bei Temperaturen über 1100° C fertiggesintert und mit einem Metall, das ein guter Elektrizitätsleiter ist, in schmelzflüssigem Zustande imprägniert.

Das USAP. 1928453 (1933) von F. C. Kelley betrifft eine harte zähe gesonderte Metallmischung, die aus Ta-Karbid und ungefähr 3—20 Proz. eines metallischen Bindemittels besteht. Dieses Bindemittel besteht zu 90 Proz. aus einem Metall der Fe-Gruppe und zu 10 Proz. aus Al.

Im USAP. 1936435 (1933) desselben Erfinders ist ein gesinterter Metallkörper aus Ta-Karbid und 3—25 Proz. eines metallischen Bindemittels beschrieben, welch letzteres zu 10—90 Proz. aus Co und zu 90—10 Proz. aus einem Metall oder einem Metallkarbid der 6. Gruppe des periodischen Systems wie W besteht.

Nach dem USAP. 1937185 (1933) von C. W. Balke wird zur Herstellung von Hartmetallwerkzeugen Ta-Karbidpulver durch Erhitzen im Vakuum auf 1600° C entgast, 85—97 Proz. dieses entgasten Ta-Karbidpulvers mit 15—3 Proz. von gepulverten Ni gemischt und die Mischung im Vakuum auf 1350—1400° erhitzt.

Das USAP. 1947206 von F. C. Kelley (1934) betrifft eine gesinterte Hartmetallegierung mit 3 bis 25 Proz. eines Hilfsmetalles, das zu 10—90 Proz. eines Metalles der Fe-Gruppe und 10—90 Proz. eines Metalles der 6. Gruppe des periodischen Systems der Elemente besteht. Das Bindemittel wird mit Niob-Karbid unter starkem Druck geformt und in geschlossenen Graphitröhren im Wasserstrom bei 1300 bis 1600° C gesintert.

Von P. Schwarzkopf wurde im USAP. 1959879 (1934) ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallwerkzeugen vorgeschlagen, das wenigstens 2 Karbide zweier Elemente der 3.—6. Gruppe des Periodischen Systems und 3—22 Proz. Hilfsmetalle der Fe-Gruppe enthält. Aus den Karbiden werden durch Mischen und Erhitzen der Mischung auf 1600—2000° Mischkristalle gebildet, die dann gepulvert, mit dem Hilfsmetall vermischt und bei 1400—1600° gesintert werden.

Nach dem USAP. 1960055 (1934) von F. C. Kelley besteht ein gesinterter Hartmetallkörper aus Niob-Karbid und Ta-Karbid, wobei nicht mehr wie 45 Proz. der Mischung aus Niob-Karbid und 3 bis 25 Proz. eines Bindemittels vorhanden sind, welches bis zu 50 Proz. eines Metalles der 6. Gruppe des periodischen Systems und als Rest ein Metall der Fe-Gruppe enthält.

Das USAP. 1968067 (1934) von C. W. Balke hat eine Hartmetallegierung, bestehend aus 3—6 Proz. B,

97—94 Proz. Ta und 3—15 Proz. Ni, zum Gegenstande. Das Ta wird durch Erhitzen mit B in Ta-Borid übergeführt, mit Ni-Pulver vermischt, gepreßt und durch Erhitzen im Vakuum gesintert.

Der gesinterte Hartmetallkörper nach dem USAP. 1973422 (1934) von E. B. Welch besteht aus 20—50 Proz. Ta-Karbid, 40—74 Proz. W und 3 bis 15 Proz. Al.

Nach dem Verfahren des USAP. 1973441 (1934) von K. Moers, Karl Schröter und H. Wolff werden gesinterte Hartmetallkörper durch Vermischen von Bor-Karbidpulver mit 5 Proz. Si und ungefähr 2,5 Proz. eines Metalles der Fe-Gruppe, Sintern und Karburieren der Mischung hergestellt. Das Si kann durch W, V, Mo, Hf, Ti oder Zr ersetzt sein.

Das USAP. 1977361 (1934) von C. Taylor, J. A. Weiger und G. N. Sieger betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Stäben, wobei Ni, Ferrochrom, Ferromolybdän, Ferrowolfram, C und Fe in fein verteilter Form gemischt, die Mischung durch Pressen in Stabform übergeführt und dann die Stäbe bei einer Temperatur zwischen 1150 und 1250°C bis zum beginnenden Schmelzen der Bestandteile erhitzt werden.

Nach dem Verfahren des USAP. 1979372 (1934) von E. Dühme und E. Cremer werden Hartmetallwerkzeuge durch Mischen von Hartmetallkarbiden und pulverförmigem Bindemetall und nicht mehr als 1 Proz. von Glyzerin sowie Pressen in eine beständige Form übergeführt, zur endgültigen Gestalt bearbeitet, das Glyzerin ausgetrieben und dann gesintert.

Im USAP. 1981719 (1934) von G. J. Comstock ist ein Hartkarbidmaterial, bestehend aus etwa 48 Proz. W-Karbid, ungefähr 20 Proz. Ta-Karbid, 19 Proz. Tonerde und 12 Proz. von Fe, Ni oder Co, beschrieben.

Nach einem weiteren Vorschlage desselben Erfinders enthält das gesinterte Hartkarbidmaterial 40—60 Proz. Ti-Karbid, 20—40 Proz. W-Karbid, 5—20 Proz. Ta-Karbid und 3—15 Proz. eines Metalles wie Co, Ni oder Fe.

Den Gegenstand des USAP. 1984203 (1934) von G. N. Sieger bildet ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Masse von Ag mit einem Karbid von einem schwer schmelzbaren Hartmetall wie Mo oder W, wobei in die Poren dieser porösen Masse Ag in einer Menge von 20—70 Proz. der Masse eingeseigert wird.

Nach dem USAP. 1992372 (1935) von J. Holzberger hat eine gesinterte Hartmetallegierung folgende Zusammensetzung: 20—60 Proz. Ti-Karbid, 15—65 Proz. Cr und W, 6—10 Proz. C und 20 bis 30 Proz. Ni.

Das Verfahren nach dem USAP. 1998609 (1935) von G. J. Comstock zur Herstellung von Hartmetallkompositionen besteht im Mahlen eines Hartmetallkarbids und Bindemetallen wie Co oder Ni in einem Behälter, der aus einer Legierung von Cr und Co besteht, wobei Cr durch die reibende Wirkung der Mischung in die Masse einverleibt wird. Diese Masse wird schließlich gesintert.

Gemäß dem USAP. 2011369 (1935) von Ph. Mc Kenna besteht die Mischung zur Herstellung von Hartmetallwerkzeugen, deren Teilchen nur aneinander geschweißt sind, aus 71—92 Proz. Ta-Karbid, 28 bis 6 Proz. W und einem Drittel bis zwei Fünftel der W-Menge an Ni und $^1/_4$ bis $^1/_{20}$ der Ni-Menge an Mn.

Von R. Walter wurde im USAP. 2018752 (1935) eine gesinterte Legierung vorgeschlagen, die aus Mischungen von W-Karbid und Karbonitriden des W in Mengen von mindestens 50 Proz. mit Metallen der Fe- und Cr-Gruppe besteht.

Die Legierung des USAP. 2021576 (1935) von Ph. Mc Kenna ist dadurch gekennzeichnet, daß sie aus W-Metall, 20—85 Proz. Ta-Karbid und einem oder mehreren Karbiden von Zr und Hf besteht. Das Karbid von Zr und Hf ist durch Umsetzung dieser Metalle mit W-Karbid erhalten worden.

Das Hartmetall des USAP. 2021413 (1935) von B. Fetkenheuer besteht aus 20—85 Proz. Ta-Karbid, 10—20 Proz. eines Karbides von W, Mo oder Ta und als Rest einem Hilfsmetall in Form einer Legierung von 40—80 Proz. Co, 20—35 Proz. Cr und bis zu 25 Proz. W.

Von K. Becker, K. Schröter und H. Wolff wurde im USAP. 2026958 (1936) eine gesinterte Hartmetallegierung aus W-Karbid mit 3—7 Proz. C, bis 20 Proz. niedrig schmelzenden Hilfsmetallen wie Fe, Co oder Ni und 0,01—30 Proz. V-Karbid vorgeschlagen.

Das Verfahren zur Herstellung von gesintertem Hartmetall nach dem USAP. 2027763 (1936) von G. Boecker besteht darin, daß ein Strahl einer trockenen, fein gepulverten Mischung und eines leichter schmelzenden Hilfsmetalles unter hohem Druck auf eine Form gerichtet wird, wobei dieser Strahl von einer klebenden Flüssigkeit durchkreuzt wird. Die Form wird so von einer kompakten feuchten Masse des Metalluplvers gefüllt, die dann durch Sintern in einen Hartmetallkörper übergeführt wird.

Gemäß dem USAP. 2027786 (1936) werden geformte Gegenstände aus gepulvertem Borkarbid B_4C in einer neutralen Atmosphäre auf Schweißtemperatur erhitzt und in einer Kohlenform durch Pressen in die gewünschte Form übergeführt.

Die harte gesinterte Karbidmasse nach dem USAP. 2033513 (1936) von G. J. Comstock besteht zu 55—75 Proz. aus W- oder Mo-Karbid, 15—35 Proz. Ta-Karbid, 0,5—25 Proz. Co, Ni oder Fe und 0,1 bis 10 Proz. Ti-oxyd oder Zr-Oxyd.

Von R. R. Walter wurde im USAP. 2036245 (1936) eine gesinterte Hartmetallegierung von 50 bis 90 Proz. eines Karbids und eines nitrierten Karbides eines Metalles der Cr-Gruppe empfohlen, das außerdem Bindemetalle der Fe- und Cr-Gruppe in Mengen von 10—49 Proz. enthält.

Den Gegenstand des USAP. 2039822 (1936) von Ph. M. Mc Kenna bildet eine Hartmetallegierung mit zusammengeschweißten Teilchen von 72—90 Proz. Ta-Karbid mit fein verteiltem W in einer Menge von 28—10 Proz. und in einer Teilchengröße von 1—$^1/_{100}$ Millimikron.

Die gesinterte Hartmetallegierung für Werkzeuge u. dgl. nach dem USAP. 2040592 (1936) von K. Becker enthält wenigstens 50 Proz. W-Karbid, bis zu 25 Proz. eines Hilfsmetalles der Fe-Gruppe mit 2 bis 30 Proz. von vorgeformten harten Mischkristallen folgender Karbidkombinationen: TiC—NbC, CrC—NbC, HfC—TaC, HfC—NbC, HfC—VC.

Das USAP. 2042684 (1936) von E. Schjöth betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Mischung von Hartmetallen und Bindemetallen, die beide in kolloider Teilchengröße in Form getrennter kolloider Suspensionen und entgegengesetzter elektrischer Ladung in flüssigem Medium hergestellt und durch Mischen zur Fällung gebracht werden. Die Flüssigkeit wird dann entfernt, die Masse getrocknet und gesintert.

Im USAP. 2048239 (1936) von R. T. Wirth ist eine gesinterte Legierung mit 8,5—9 Proz. C, 55 bis 60 Proz. Cr und 32—36 Proz. W beschrieben.

Das Verfahren zur Herstellung von Hartmetallegierung nach dem USAP. 2049317 (1936) von R. Pinta besteht darin, daß W-Karbid mit Co-Pulver und Ti-Karbid mit Ni-Pulver gemischt, die beiden Mischungen miteinander innig vermengt und die fertige Mischung in üblicher Weise gesintert wird.

Den Gegenstand des USAP. 2053151 (1936) von F. C. Kelley bildet eine gesinterte Hartmetallmischung aus einem Ta-Karbid mit 3—20 Proz. der Masse betragendem Bindemittel für das Ta-Karbid, wobei dieses Bindemittel aus 34—55 Proz. aus einem Metall der 6. Gruppe und 55—56 Proz. aus einem Metall der Fe-Gruppe besteht.

Im Amer. P. 2059041 (1936) von K. Schroeter und K. Moers ist eine Hartmetallegierung mit 85 Proz. B und bis zu 15 Proz. aus einem der Metalle Ti, Zr, V, Cr, W, Mn, Co und Fe beschrieben.

Von C. W. Balke wurde im USAP. 2067166 (1937) eine gesinterte Ta-Karbidlegierung mit 3 bis 15 Proz. eines Metalles der Fe-Gruppe wie Ni vorgeschlagen.

Das USAP. 2073826 (1937) desselben Erfinders betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Boriden, wobei das Metall und gereinigtes Bor zusammengemahlen werden und unter Ausschluß von chemisch angreifbaren Gasen im Vakuum erhitzt werden.

Die im USAP. 2074847 (1937) von L. J. Lemaigre beschriebene gesinterte Hartmetallegierung besteht aus W-Karbid, Ti-Karbid und Ti-Nitrid und 3—22 Proz. eines Bindemetalles, wobei das Gewicht des W-Karbids ungefähr 10mal so groß ist als die Summe von Ti-Karbid und Ti-nitrid und das Gewicht des Ti-Nitrids weniger wie 20 Proz. der Summe von Ti-Karbid und Ti-Nitrid beträgt.

Das USAP. 2075742 (1937) von K. Moers betrifft geformte Körper, die durch Pressen, Sintern und nachfolgende mechanische Behandlung einer Legierung, bestehend aus 25—40 Proz. eines Hilfsmetalles der Fe-Gruppe, 1—5 Proz. Ti-Karbid und dem Rest W-Karbid, hergestellt wurden.

Von J. Hinnüber wurde im USAP. 2077239 (1937) eine gesinterte Hartmetallegierung empfohlen, die nicht weniger als 55 Proz. eines schwer schmelzbaren Nitrides und eines schmelzbaren Borides und Silizides sowie 1—25 Proz. eines niedriger schmelzenden Hilfsmetalles enthält. Die Legierung soll einen besonders hohen Widerstand gegen Abnutzung aufweisen.

Die gesinterte Hartkarbidkomposition nach dem USAP. 2081049 (1937) von H. S. Cooper enthält 99 Proz. W-Karbid und 1 Proz. Nb-, Ti-, Mo- oder Ta-Karbid.

Das Verfahren zur Herstellung gesinterter geformter Körper nach dem USAP. 2082354 (1937) von R. Reichmann besteht im Mischen von über 2000° schmelzenden Metallen und bis zu 20 Proz. um 1300° schmelzenden Hilfsmetallen in Gegenwart einer Flüssigkeit, um eine flüssige Suspension zu bilden. Diese Suspension wird in einer Form, die die Flüssigkeit absorbieren kann, eingegossen, sodann durch Hitzebehandlung die Reste der Flüssigkeit ausgetrieben und die trockene Masse gesintert.

Das Verfahren zur Herstellung abnützungsfester Materialien nach dem USAP. 2084349 (1937) von C. A. Laise ist dadurch gekennzeichnet, daß Pulver von hochschmelzenden und Bindemetallen unterhalb des Schmelzpunktes miteinander legiert werden, die Legierung in ein unfühlbares Pulver übergeführt und dieses Pulver bis zu einer Gewichtszunahme von 15 Proz. karburiert und boriert wird. Diese Masse wird dann mit weiteren Bindemetallen vermischt und gesintert.

Die im USAP. 2088981 von W. B. Sturgis beschriebene Mischung zur Herstellung von Werkzeugen besteht aus einer harten Ti-Verbindung wie Ti-Nitrid, -Borid oder -Silizid und Ta als Bindemetall.

Von P. H. Walker und A. H. Prey wurde im USAP. 2090274 (1937) eine geformte Schneidmasse beschrieben, die zu wenigstens 50 Proz. aus klaren grünen Si-Karbidkristallen und wenigstens 40 Proz. Poren besteht.

Die Werkzeuglegierung nach dem USAP. 2091017 (1937) von P. Schwarzkopf enthält 50—70 Proz. W-Karbid und 20—40 Proz. Mo_2C in Form von Mischkristallen großer Härte und bis zu 20 Proz. Hilfsmetallen wie Ni, Co oder Fe.

Im USAP. 2093874 (1937) von Ph. M. Mc Kenna ist eine Hartmetallmischung beschrieben, die aus einer Grundmasse einer Legierung eines Metalles der W- und Mo-Gruppe mit einem Metall der Fe-Gruppe besteht, und in welche makrokristalline Karbide mit Ta-Karbid als Hauptbestandteil und 8—13 Proz. Nb-Karbid und 8—12 Proz. Ti-Karbid eingebettet sind.

Nach einem weiteren Vorschlage desselben Erfinders im USAP. 2093845 (1937) werden makrokristalline Karbide eines Metalles der Ta- oder Nb-Gruppe mit einer geringen Menge eines oder mehrerer Karbide der Metalle Ta, Nb, Ti und Zr mit einem Metall der W- und Mo-Gruppe und einem gepulverten Metall der Fe-Gruppe vermischt, aus dem Pulver die gewünschte Form hergestellt und diese unter vermindertem Druck auf 1400° erhitzt.

Den Gegenstand des USAP. 2097140 (1937) von C. R. E. Wohrman und Ph. H. Estes bildet eine gesinterte Mischung von W-Karbid mit 3—8 Proz. C mit einem Metall der Gruppe Os und Ru in einer Menge bis zu 20 Proz. der Mischung.

Nach dem Verfahren des USAP. 2106162 (1938) von C. W. Balke wird eine Mischung von Ta-Karbid, Ni- und Mo-Pulver auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher im Vakuum eine sichtbare Schrumpfung beginnt, worauf im Vakuum die Temperatur auf etwa 1380° vermindert und das Ausmaß der Schrumpfung der Mischung dauernd kontrolliert wird.

Im USAP. 2107122 (1938) von C. A. Laise ist eine Hartmetallegierung, bestehend aus karburiertem W, Co, Cr, Th und Fe in Mengen von 80—90 Proz. W, 2—13 Proz. Co, 0,25—2,5 Proz. Cr und Th und 0,25 bis 1,0 Proz. Fe, beschrieben.

Von C. W. Balke wurden im USAP. 2106161 (1938) gesinterte Hartmetallegierungen beschrieben, die durch Erhitzen im Vakuum einer Mischung von Ta-Karbid, Ni- und W-Pulver bis zum beginnenden Schrumpfen, Erniedrigen der Temperatur im Vakuum auf 1380° C und Kontrollieren der Schrumpfung der Mischung hergestellt wurden.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Oktober 1939

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der August-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Verkade, Prof. Dr. P. E., Delft (Holland), Westvest 9, Scheikundig Laboratorium der Technischen Hochschule.

Tagesnachrichten

Berlin. Doz. Dr. A. Winkel, Abteilungsvorsteher am KWI für physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, wurde unter Berufung in das Beamtenverhältnis zum a. o. Prof. in der Wehrtechnischen Fakultät der Technischen Hochschule Berlin ernannt, mit der Verpflichtung, die Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. phil. habil. Karl Silbereisen wurde die Dozentur für das Fach Chemie und Technologie des Brauwesens der Landwirtschaftl. Fakultät der Universität Berlin verliehen.

Bonn. Dr. habil. Josef Antweiler, Bonn, wurde als Dozent für Anorganische und Analytische Chemie zugelassen.

Braunschweig. Dr. H. Hartmann, n. b. a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Braunschweig, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. in der Abteilung für Chemie der Lehrstuhl für anorganische Chemie übertragen.

Breslau. Unser Mitglied Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff, eremit. Ordinarius an der Technischen Hochschule und Universität Breslau, ist am 17. September im Alter von 68 Jahren gestorben.

Dr. K. Rehorst, n. b. a. o. Prof., Breslau, wurde zum planm. a. o. Prof. und zum Direktor des Institutes für Biochemie und landwirtschaftl. Technologie ernannt.

Darmstadt. Unser Mitglied Dr. Otto Röhm, Ehrensenator der Technischen Hochschule Darmstadt, Mitbegründer und langjähriger Leiter der Firma Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt, ist am 17. September im 64. Lebensjahr verstorben.

Franfurt a. M. Dozent Dr. Theodor Wagner-Jauregg wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt. Seine Hauptarbeiten liegen auf dem Gebiet der Biochemie.

Freiburg i. Br. Dr. G. Wittig, n. b. a. o. Prof., Freiburg, wurde zum a. o. Prof. ernannt, gleichzeitig wurde ihm der Lehrstuhl für organische Chemie übertragen.

Heidelberg. Prof. Dr. W. Bothe, Leiter des Instituts für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde zum Korr. Mitglied in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Preuß. Akademie der Wissenschaften gewählt.

Jena. Dr. H. Brintzinger, n. b. a. o. Prof., Jena, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für Technische Chemie übertragen.

Dr. habil. Eugen Müller wurde die Dozentur für Organische Chemie erteilt.

Der durch seine jahrelangen Jenaer Mikroskopie-Kurse in der ganzen Wissenschaft wohlbekannte Dr. Fritz Löwe, Abteilungsvorsteher am Zeiss-

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Werk in Jena, konnte am 15. Oktober d. J. auf eine 40jährige ununterbrochene Tätigkeit im Zeiss-Werk zurückblicken.

Kiel. Dr. G. Schwarz, n. b. a. o. Prof. und Direktor des Chemischen Institutes der Preuß. Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Kiel, wurde unter Zuweisung an die Philosophische Fakultät der Universität zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Köln. Prof. Dr. K. Alder, a. o. Prof. für organische Chemie, wurde zum Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle gewählt.

Mährisch-Schönberg. Das Bastfaser-Forschungsinstitut wird von Sorau nach Mährisch-Schönberg verlegt, weil hier das Zentrum des deutschen und mitteleuropäischen Flachsbaugebietes ist.

München. Prof. Dr. F. Graf, früher Vorstand des Chem. Laboratoriums und der Staatl. Abwasserstation der Biolog. Versuchsanstalt München, ist im Alter von 74 Jahren verstorben.

Münster. Dr. med. habil. E. Lehnartz, n. b. a. o. Prof. an der Universität Münster, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. in der Medizinischen Fakultät der Lehrstuhl für Physiologische Chemie übertragen.

Eine Normann-Gedenkmünze wurde von der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung gestiftet. Sie kann in zwei Abteilungen verliehen werden: 1. Für hervorragende wissenschaftliche und technische Leistungen auf dem Gebiet der Fette und Fettprodukte (Forscher-Medaille). 2. An Persönlichkeiten, die sich um die Förderung der Fettforschung besondere Verdienste erworben haben (Förderer-Medaille).

Das Preisausschreiben 1938/39 der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung konnte in Anbetracht der Schwierigkeiten der Auffindung einer einfachen, aber zuverlässigen und für das Fabriklaboratorium geeigneten Methode der Erkennung von kaustischem Alkali und Karbonatalkali in Seifen nicht restlos erfüllt werden. Je einen Teilpreis erhielten Dr. Cl. Bauschinger, Frankfurt am Main, und Dr. Th. Hesse, Weener a. Ems.

Stuttgart. Prof. Dr. Wilhelm Schröder wurde beauftragt, in der Abteilung für Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart die analytische Chemie einschließlich der Gasanalyse in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Wien. Prof. Dr. A. Kailan, Vorstand des Laboratoriums für chem. Technologie und kommissarischer Leiter des 1. Chem. Instituts der Universität Wien, ist im Alter von 60 Jahren gestorben.

MEMBRANFILTER

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für **Membranapparaturen**

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Verlangen Sie Liste Fili 5

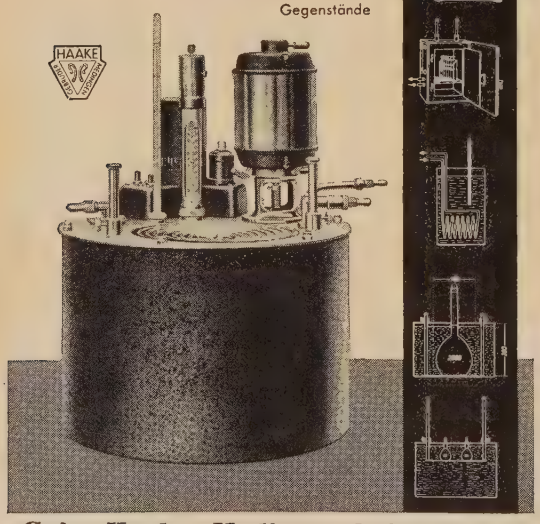
Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Ultra-Thermostat

nach Höppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

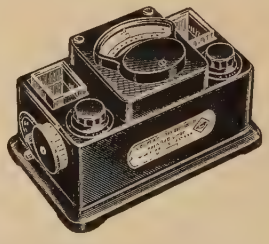
für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände



Gebr. Haake, Medingen bei Dresden

Zur Achema IX Frankfurt a. M. – 28. 6.–7. 7. 1940 – in Halle 1

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

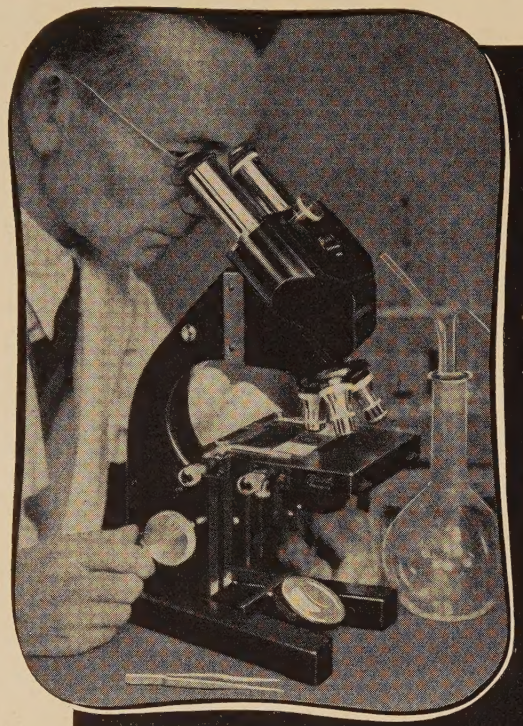
DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88



Ein vollendetes Mikroskop

soll nicht nur formschön, sondern auch recht bequem in der Benutzung sein. Die glatte Linienführung am

Busch-Forschungs-Mikroskop "R"

mit seinen Konstruktionseigenheiten beweist, daß die Erfüllung dieses Wunsches Tatsache geworden ist • Der Tubuseinblick liegt in Augenhöhe • Neben dem binokularen Schrägtubus sind ein monokularer, ein Geradtubus oder ein Spezialdoppeltubus lieferbar • Antriebknöpfe für Grob- und Feinbewegung liegen unterhalb des Objekttisches, damit die Hände in ruhender Haltung auf dem Tisch liegen können • Die Feineinstellung ist unübertroffen. Sie können 0,001 mm direkt ablesen • Da schmutzfangende Teile fehlen, läßt sich das Busch-Forschungs-Mikroskop „R" mit wenig Arbeit stets peinlich sauber halten.

Busch

4230

EMIL BUSCH AG • OPTISCHE INDUSTRIE • RATHENOW

Vor kurzem erschienen:

Autenrieth-Rojahn

Quantitative Chemische Analyse

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches

zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien

Von Dr. **C. A. Rojahn** †

weiland o. Professor der Pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

Durchgesehen von o. Prof. Dr. **O. Keller**

Direktor der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena

6., verbesserte Auflage. XV, 250 Seiten, mit 14 Abbildungen. (1939). Preis in Leinen geb. RM 11.—

Inhalt (Hauptkapitel): I. Gewichtsanalyse — II. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Metalle — III. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der wichtigeren Säuren (Anionen) — IV. Die wichtigeren Trennungen: A. Metalle; B. Trennung von Säuren — V. Die Untersuchung einiger Mineralien und der Silikatgesteine — VI. Maßanalyse oder Titrieranalyse, Volumetrie — VII. Chemische Untersuchung des Wassers — VIII. Kolorimetrie — IX. Refraktometrische Bestimmungen — X. Elektrolytische Bestimmungen — Sachverzeichnis.

Aus Besprechungen der 5. Auflage:

Das Werk bedarf eigentlich nur noch der Ankündigung, keiner besonderen Empfehlung mehr. Es ist ein unentbehrliches Handwerkszeug in den chemischen und pharmazeutischen Laboratorien, das über die Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie sowie über Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie kurze und klar verständliche Auskunft gibt. Auch die Untersuchungsverfahren des Deutschen Arzneibuches sind berücksichtigt worden. Besonders hervorzuheben ist die präzise Darstellungsweise des Neubearbeiters, die das Wesentliche scharf hervorhebt und unnötigen Ballast beiseiteläßt. . . . Die Beschaffung des wertvollen Buches ist jedem Laboratorium, das quantitative Analysen durchzuführen hat, unbedingt zu empfehlen. ***Chemiker-Zeitung.***

Die Fülle von analytischem Können, von langjähriger Erfahrung zeugend, die hier vermittelt wird, ist wahrhaft genügend, um die den analytischen Praktiker angehenden Aufgaben zu bewältigen. ***Zeitschrift für Elektrochemie.***

Remsen's Einleitung in das Studium der Chemie

Neu bearbeitet und neu herausgegeben von

Dr. **Hans Reihlen**

a. o. Professor an der Universität Tübingen

10., völlig neu bearbeitete Auflage. XV, 324 Seiten, 59 Abb., 4 Tafeln. (1939). Preis geb. RM 10.—

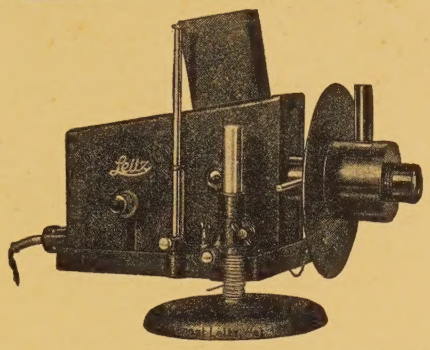
Dieses Buch gehört heute an vielen Hochschulen des In- und Auslandes zu dem Handwerkszeug des jungen Studierenden, der sich den Naturwissenschaften und anderen Fakultäten, in deren Nebenfächern chemische Kenntnisse verlangt werden, zuwendet. Die Vorzüge des Werkes liegen nach wie vor in der Klarheit und leichten Verständlichkeit der Ausführungen, die an Wissen wenig voraussetzen, in der ausführlichen Behandlung zahlreicher Rechenbeispiele, in der Hervorhebung des technisch Wichtigen usw. Ohne Zweifel wird auch die Neubearbeitung, in der auch den gewaltigen Fortschritten der Technik in jüngster Zeit Rechnung getragen wird, die gleiche günstige Aufnahme finden, wie bisher. Die vorzugsweise Behandlung technischer Verfahren, wie sie im Rahmen des Vierjahresplanes Anwendung finden, wird dem Buch in den Kreisen der jungen Techniker und angehenden Ingenieure schnell Eingang verschaffen.

. . . Reihlen hat es verstanden, die gute, möglichst einfache Schreibweise, die für eine Einleitung in das Studium der Chemie unerläßlich ist, zumal sie sich hauptsächlich an diejenigen wendet, die Chemie als Nebenfach betreiben, beizubehalten und trotzdem wissenschaftlich und exakt zu bleiben. . . . So kann das Werk allen Anfängern der Chemie und denen, die Chemie als Nebenfach betreiben, auf das wärmste empfohlen werden. ***Angewandte Chemie.***

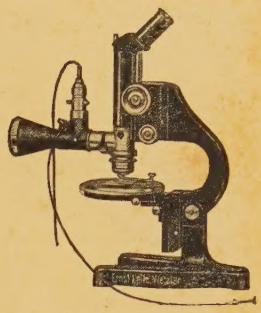
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Leitz

Fluoreszenzmikroskop mit Ultropakeinrichtung



Lumineszenzbogenlampe mit Ultropakeinrichtung



für Forschungsarbeiten: in der Biologie und Medizin sowie Chemie, Pharmazie und Mineralogie

für Betriebsuntersuchungen: in der Lack- und Farbenindustrie, Textil- und Papierfabrikation, Gummi-Industrie, Silikatindustrie

für warenkundliche Prüfungen: in der Lebensmittelchemie und in der Drogenkunde

Fordern Sie unser unverbindliches Angebot

ERNST LEITZ, WETZLAR

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Demnächst erscheint:

Die

Ultrazentrifuge

Theorie, Konstruktion und Ergebnisse

Von

Prof. Dr. **The Svedberg** u. Dr. **K. O. Pedersen**

Direktor des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Upsala

Forschungsassistent am Physik.-chem. Institut der Universität Upsala

Unter Mitarbeit von

J. H. Bauer und **E. G. Pickels**, New York; **G. Boestad**, Stockholm; **E. O. Kraemer** und **J. B. Nichols**, Wilmington, Delaware; **O. Lamm**, Upsala; **A. S. Mc Farlane**, London und **R. Signer**, Bern

XII, 423 S., mit 154 Abb. und zahlreichen Tab.
Preis etwa RM 35.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band VII)

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

...ied in Stacks

Werke von Professor Dr. Martin H. Fischer

aus dem Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Diagnose, Prognose und Behandlung bei Nephritis.

Eine klinische Vorlesung. 40 Seiten. (1917.) Vergriffen.

Infektionen der Mundhöhle und Allgemeinerkrankungen.

Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. med. Ida M. Handovsky. 47 Seiten. (1921.) Brosch. RM 1.35

Das Ödem.

Eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Physiologie und Pathologie der Wasserbindung im Organismus. Preisschrift des Nathan Lewis Hatfield-Preises 1909 des College of Physicians in Philadelphia, U.S.A. Mit Autorisation der Trustees und des Verfassers in deutscher Sprache herausgegeben von Dr. Karl Schorr und Prof. Dr. Wo. Ostwald. VIII, 223 Seiten. 52 Abbild. (1910.) Vergriffen. *Die 2. Auflage erschien unter dem Titel: Die Kolloidchemie der Wasserbindung, Bd. I (siehe weiter unten).*

Die Nephritis.

Eine experimentelle und kritische Studie ihrer Natur und Ursachen sowie der Prinzipien ihrer Behandlung. Preisschrift des Cartwright-Preises 1911 des College of Physicians and Surgeons der Columbia University New York. Mit Autorisation des Verfassers in deutscher Sprache herausgegeben von Prof. Dr. Hans Handovsky und Prof. Dr. Wo. Ostwald. VIII, 156 Seiten. 31 Abbild. und 1 farb. Tafel. (1912.) Vergriffen. *Die 2. Auflage erschien unter dem Titel: Die Kolloidchemie der Wasserbindung, Bd. II (siehe weiter unten).*

Kolloidchemie der Wasserbindung.

Eine kritische und experimentelle Untersuchung der Wasserbindung in Kolloiden und ihrer Beziehungen zu den Problemen der Wasserbindung in Physiologie, Medizin und Technik. 2. erweiterte, vom Verf. durchgesehene deutsche Ausgabe. In 2 Bänden. Neue Übersetzung der 3. amerikanischen Auflage von Dr. Katharina Popp.

Bd. I: **Wasserbindung in Ödemen.** XVI, 376 Seiten, 142 Abb. (1927.) Brosch. RM 18.–, geb. 19.50.
Der als Kolloidforscher allgemein bekannte und hochgeschätzte Deutsch-Amerikaner Martin H. Fischer gibt in seinem Buche . . . . eine treffliche Darstellung unseres Wissens über dieses fundamentale naturwissenschaftliche Problem unter Berücksichtigung seiner eigenen, über 20 Jahre sich erstreckenden Forschungen auf diesem Gebiete . . . . Das Studium dieses Buches ist jedem forschenden Mediziner und Techniker und jedem Naturwissenschaftler, der sich auf irgendeinem Gebiete der Biologie betätigt, wärmstens zu empfehlen. ***Zentralblatt für Bakteriologie.***

Bd. II: **Wasserbindung bei Nephritis.** VI, 288 Seiten. 75 Abbild. 1 farbige Tafel. (1928.) Brosch. RM 18.–, geb. 19.50.
Die überzeugenden Ausführungen des Verfassers werden, abgesehen von dem Mediziner, auch den Chemiker, speziell den Kolloidchemiker, weitgehend interessieren, so daß auch der 2. Teil des Werkes . . . . wärmstens empfohlen werden kann. ***Chemiker-Zeitung.***

Seifen und Eiweißstoffe.

Ihre kolloidchemische Bedeutung für die Wissenschaft und Praxis. Unter Mitarbeit von George D. McLaughlin und Marian O. Hooker. Autorisierte deutsche Ausgabe von Professor Dr. Johann Matula. VI, 188 Seiten. 114 Abbild. im Text und auf 39 Tafeln. (1922.) Als Buchausgabe vergriffen; noch zu beziehen als Band 15 und 16 der Kolloid-Beihefte.

Weitere Beiträge zur Behandlung der Nephritis und verwandter Erscheinungen.

(Sonderabdruck aus Kolloid-Beihefte Bd. 4). 70 Seiten. 7 Abbild. (1913.) Vergriffen.

Die lyophilen Kolloide, ihre Theorie und Anwendung.

Unter Mitarbeit von Marian O. Hooker. Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. R. Walter. *(Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften, Bd. 40 und 41.)* XII, 233 Seiten, mit 85 Abbild. und 87 Tabellen. (1935.) Brosch. RM 10.–, geb. 11.50.

Die Verfasser haben es sich zur besonderen Aufgabe gemacht, dem Biologen und dem physiologisch eingestellten Chemiker das Verständnis für lyophile Kolloidsysteme, wie sie bei der lebenden Materie angetroffen werden, zu vermitteln, weshalb die allgemeinen Gesetze und Anschauungen der physikalischen Chemie als Brücke benutzt werden. . . . . Das Werk enthält auf Grund 15jähriger Arbeit auf diesem Fachgebiet ein außerordentlich umfangreiches experimentelles Material und stellt in jeder Beziehung einen sehr wertvollen Beitrag zur kolloidchemischen Forschung dar. ***Angewandte Chemie.***

Diesem Heft liegen 2 Prospekte der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei: 1. Schiebl, Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie, 2. Aufl.; 2. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme.